

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO
EFEITOS DE CAMPO ELÉTRICO CRISTALINO NA
FAMÍLIA DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $TRNi_3Ga_9$
(TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu)

por

LEONARDO DE SOUSA SILVA

Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”
São Cristóvão - Sergipe - Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO
EFEITOS DE CAMPO ELÉTRICO CRISTALINO NA
FAMÍLIA DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $TRNi_3Ga_9$
(TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu)

LEONARDO DE SOUSA SILVA

Orientador: Prof. Dr. José Gerivaldo dos
Santos Duque

Universidade Federal de Sergipe

2017

Dedicatória

Dedico a toda minha família em especial a minha mãe Maria da Luz e meus irmãos: Leandro, Jocivaldo, Maria Alves, e Jocinete.

A esposa Cláudia Adriana e a minha filha Maria Paula Silva.

Agradecimentos

Agradeço de forma especial ao meu orientador Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque pela orientação sem a qual não teria sido possível a finalização de deste trabalho. Agradeço pelo conhecimento compartilhado em todos esses anos de trabalho de mestrado e doutorado.

Aos professores: Dr. Cristiano Meneses e Dr. Nelson Moreno pela ajuda e sugestões neste trabalho.

Aos meus colegas do Departamento de Física da UFS: Fernada Fabian, Diego Galeano, Almeida (Carira), Manasses(pretu), Marcos(alucinado) e Augusto (IFS), pela amizade e pelas discursões sobre inúmeros temas e principalmente sobre Física.

A todos que fazem parte do Grupo de Pesquisa em Materiais- GPMAT (UFS- Itabai-ana). Em especial a Edielma e Erilaine que sempre estavam disponíveis para me ajudar no que fosse necessário. Certamente contribuíram bastante neste trabalho.

Ao meu amigo e irmão de orientador Samuel Gomes que sempre esteve envolvido em todas as etapas deste trabalho.

Aos pesquisadores que colaboraram com este trabalho: Dr. Eduardo Bittar (CBPF), Dr. Raimundo Lora Serrano (IF-UFU), Dr. Pascoal Pagliuso (IFGW-Unicamp) e Dr. Daniel Garcia (centro atômico de Bariloche).

A minha mãe Maria da Luz e aos meus irmãos: Leandro, Jocivaldo, Jocinete e Maria Alves.

A Cláudia Adriana da Silva, pelo seu amor, carinho, amizade, companheirismo e paciência. E a minha Linda Filha, Maria Paula Silva.

E por fim a CAPES pelo indispensável apoio financeiro.

Epígrafe

There must be some kind of way out of here Said
the joker to the thief There's too much confusion I
can't get no relief, Business men they drink my wine
Plowmen dig my Earth None with a level on their
mind Nobody out of this world, All along the wat-
chtower Princes kept the view While all the women
came and went Barefoot servants too All along the
watchtower.....

All Along The Watchtower - Jimi Hendrix

Resumo

Neste trabalho, foram sintetizadas amostras monocristalinas do sistema $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$) através da técnica de fluxo metálico. As propriedades físicas foram estudadas através de difração de raios X, susceptibilidade magnética, magnetização em função do campo, resistividade elétrica e calor específico. Esta família de compostos cristaliza em uma estrutura trigonal do tipo $ErNi_3Al_9$ com grupo espacial $R\bar{3}2$. A amostra $LuNi_3Ga_9$, isoestrutural não magnético, foi utilizada para subtrair as contribuições da rede e eletrônica ao C_p para os demais terras raras. Nas amostras crescidas com $TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ apresentaram ordenamento antiferromagnético com $T_N < 20$ K. Com exceção da amostra $GdNi_3Ga_9$ um comportamento anisotrópico foi observado nas curvas de $\chi(T)$ e $M(H)$ em função da direção de aplicação do campo magnético a qual associamos a efeitos de campo elétrico cristalino (CEC). Além disso, tanto a T_N quanto o termo Θ_{CW} não escalonam com o termo de *de Gennes* indicando que os efeitos de CEC e o caráter anisotrópico da interação de troca estão presentes nessa família de compostos.

Com o intuito de analisar a evolução das propriedades magnéticas ao longo dessa série de compostos nós utilizamos um modelo de campo médio incluindo interações de troca anisotrópica, efeitos de campo elétrico cristalino e interações quadrupolares. As medidas de $\chi(T)$, $M(H)$ e do calor específico foram simuladas para $TR = Tb, Dy, Ho$ e Er possibilitando a extração dos parâmetros de troca (J 's), os termos de CEC (B 's) e os termos quadrupolares (K 's). Além disso, a partir desse conjunto de dados é construído o esquema de níveis do campo elétrico cristalino com suas respectivas funções de ondas. A análise dos dados extraídos da simulação nos permite entender a mudança da orientação do eixo de fácil magnetização ao longo da série. Para $TR = Tb, Dy, Ho$ o eixo de fácil magnetização está situado ao longo do plano ab enquanto que para o $TR = Er$ o eixo de fácil magnetização estar orientado na direção c . Esse comportamento é consistente com a mudança de sinal no termo de CEC B_2^0 o qual foi negativo para $ErNi_3Ga_9$ e positivo para os demais terras raras. Além disso, a divisão total do multiplete do esquema de níveis do CEF decresce com o aumento do número atômico ($Tb - Er$) do íon terra rara da mesma forma que o termo dominante da hamiltoniana de CEC, B_2^0 . Nós tentamos associar esse fato com a sistemática mudança na razão c/a que aumenta de Tb para Er .

Abstract

In this work, monocrystalline samples of the system $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$) were synthesized by the metal flux technique. The physical properties were studied by X-ray diffraction, magnetic susceptibility, function field magnetization, electrical resistivity and specific heat. This family of compounds crystallizes into a trigonal structure of type $ErNi_3Al_9$ with spatial group 32. The $LuNi_3Ga_9$, non-magnetic isostructural sample was used to subtract lattice and electronic contributions to the C_p for the other rare earths. In the samples grown with $TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ show antiferromagnetic ordering with $T_N < 20$ K. Except for the sample $GdNi_3Ga_9$ an anisotropic behavior was observed in the curves of $\chi(T)$ e $M(H)$ as a function of the direction of application of the magnetic field Which we associate with effects of crystalline electric field (CEF). Furthermore, both the T_N and the term Θ_{CW} do not stagger with the term of *de Gennes* indicating that the CEF effects and the anisotropic character of the exchange interaction are present in this family of compounds.

In order to analyze the evolution of the magnetic properties along this series of compounds we use a mean field model including anisotropic exchange interactions, crystalline electric field effects and quadrupole interactions. The measures of $\chi(T)$, $M(H)$ and of the specific heat were simulated for $TR = Tb, Dy, Ho$ and Er making it possible to extract the exchange parameters (J 's), the terms of CEC (B 's) and the quadrupolar terms (K 's). In addition, from this data set is constructed the levels scheme of the crystalline electric field with its respective wave functions. The analysis of the data extracted from the simulation allows us to understand the change in orientation of the axis of easy magnetization throughout the series. To $TR = Tb, Dy$ easy magnetization axis is located along the ab plane, whereas for the $TR = Er$, the easy magnetization axis is oriented in the direction c . This behavior is consistent with the signal change in the CEF B_2^0 term which was negative for $ErNi_3Ga_9$ and positive for the other rare earths. In addition, the total division of the multiplet of the CEF scheme of levels decreases with the increase of the atomic number (Tb - Er) of the rare earth ion in the same way as the dominant term of the CEF Hamiltonian, B_2^0 . We have tried to associate this fact with the systematic change in the c/a ratio that increases from Tb to Er.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
2 Fundamentação Teórica	9
2.1 Magnetismo em Sólidos	9
2.2 Estados com Ordem Magnética	12
2.3 Interação RKKY	13
2.4 Campo Elétrico Cristalino - CEC	14
2.5 Efeito Kondo	18
2.6 Frustração Magnética	19
3 Técnicas Experimentais	21
3.1 Síntese das Amostras	21
3.2 Difração de raios X	23
3.3 Medidas de Magnetização	24
3.4 Calor específico	25
3.5 Resistividade Elétrica	26
4 Resultados	28
4.1 Difração de Raios X	28
4.2 Magnetização	31

4.3	Calor específico	36
4.4	Resistividade	38
4.5	Análise e Discussão dos Resultados	39
5	Conclusões	54
6	Perspectivas	56
7	Publicações	57
	Referências	59

Lista de Figuras

1.1	Diagrama de fase para a família de compostos férmions pesados $Ce(Co, Rh, Ir)In_5$. Os círculos representam as temperaturas de transição supercondutora e os quadrados são as temperaturas de transição AFM.	2
1.2	Célula unitária do sistema $TRNi_3Al_9$, em específico o composto $ErNi_3Al_9$. Em destaque, do lado esquerdo da figura, três camadas de empilhamento do íon magnético terra rara. No lado direito é mostrado a célula unitária do composto $ErNi_3Al_9$ (Adaptado da referência [15]).	4
1.3	Calor específico em função da temperatura para o sistema $(Gd-Lu)Ni_3Al_9$. Dados retirado da referência [16].	5
1.4	Calor específico e resistividade em função da temperatura (em escala logarítmica) dos compostos $LuNi_3Al_9$ e $YbNi_3Al_9$. No detalhe é mostrado a região de baixa temperatura para o $LuNi_3Al_9$. Dados retirados da referência [19].	6
1.5	Célula unitária tetragonal do composto $CePd_3Al_9$. As cores, vermelha e preta correspondem respectivamente aos átomos de Cério e de Paládio, as demais cores estão relacionadas aos átomos de alumínio (Adaptado de [20]).	7
1.6	Em (a) a susceptibilidade magnética e em (b) o calor específico em função da temperatura para o composto $CePd_3Al_9$. No detalhe da figura (b) é mostrado o calor específico para diferentes campos magnéticos e a entropia magnética a campo nulo. Dados retirado da referência [20].	8
2.1	Distribuição angular dos momentos paramagnéticos submetidos a um campo magnético externo H [22].	10
2.2	Arranjos dos momentos magnéticos (a), magnetização das subredes (b) e (c) χ^{-1} para materiais com ordenamento AFM.	13
2.3	Parâmetro de troca, J_{RKKY} , em função da distância entre os íons magnéticos localizados (adaptado da Ref. [27]).	14

2.4	Esquema das interações de carga elétricas considerando o modelo de carga pontual (adaptado de referência [30]).	15
2.5	Desdobramento do estado fundamental , $J = 5/2$, devido a perturbação de campo cristalino em íons de Ce^{3+} [23].	18
2.6	Interações entre os spins de uma rede frustrada triangular (adaptado de [38]).	20
2.7	χ^{-1} para antiferromagnético frustrados (esquerda) e sem frustração (direita) (adaptado da referência [39]).	20
3.1	(a) representação esquemática dos reagentes dentro do cadinho, (b) e (c) fotografia do cadinho + ampola de quartzo antes e depois do tratamento térmico.	22
3.2	Esquema do tratamento térmico utilizado para obtenção das amostras do sistema $(TR)Ni_3Ga_9$. Em $650^\circ C$ é realizada a separação dos cristais do fluxo com o uso de uma centrífuga convencional.	22
3.3	Imagem de um típico monocristal de $GdNi_3Ga_9$ obtido através da técnica de fluxo metálico. Nesse caso o cristal tem dimensões aproximadas, 5 mm x 3mm x 1 mm.	23
3.4	Difração de raios X em uma estrutura cristalina do ponto de vista de <i>Bragg</i> (Adaptado da referência [46]).	24
3.5	Esquema experimental que foi utilizado para a medida de calor específico em um PPMS comercial (Adaptado de [53]).	26
3.6	Em (a) configuração da forma em que os contatos foram colocados na superfície da amostra. Em (b) é mostrado as conexões dos fios de platina na superfície de uma amostra $TbNi_3Ga_9$	26
4.1	Padrão de Difração de raios X, experimentais (pontos) e calculados (linha vermelha) para o sistema $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$,). As linhas sólidas em azul representa a diferença entre os dados experimentais e teórico.	29
4.2	Parâmetros de rede em função dos íons terras raras para o sistema $TRNi_3Ga_9$, $TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ e Lu . Todos os dados foram extraídos dos processo de refinamento. As linhas pontilhadas representam apenas um guia para os olhos.	30

- 4.3 Susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra $GdNi_3Ga_9$. No detalhe é mostrado a região de baixas temperaturas evidenciando a transição para o estado ordenado. 31
- 4.4 Susceptibilidade magnética medidas com campo aplicado de 1 kOe paralelo(círculos) e perpendicular (quadrados) à direção c para a família de compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er). Nos detalhes das figuras 4.4 (b) e (c) é mostrado a região de baixas temperaturas evidenciado a transição AFM para as amostras crescidas com Dy e Ho 32
- 4.5 Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura e direção de aplicação do campo magnético para a família de compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er). As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes da lei de Curie-Weiss em altas temperaturas. 33
- 4.6 Susceptibilidade magnética em função da temperatura para a família de compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er). Essas medidas foram realizadas nos pó dos monocristais triturados. As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes da lei de Curie-Weiss em altas temperaturas. 34
- 4.7 Magnetização em função do campo magnético e direção de aplicação de H . As medidas foram realizadas em $T = 2$ K. 35
- 4.8 Calor específico dividido pela temperatura, a campo nulo, para a amostra $LuNi_3Ga_9$. O detalhe da figura mostra a região de baixas temperaturas no formato C_p/T vs T^2 . A linha sólida em azul representa um ajuste linear com a equação de somerfeld. 37
- 4.9 Contribuição magnética ao calor específico para a família de amostras $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er). 38
- 4.10 Resistividade em função da temperatura com corrente aplicada ao longo do plano ab para o sistema $TRNi_3Ga_9$, ($TR = Gd - Er, Lu$). No detalhe do gráfico pode ser visto a região de baixas T evidenciando a transição magnética. 39

- 4.11 T_N , Θ_{CW} em função dos terras raras para a série de compostos $TRNi_3Ga_9$, normalizados para o valores obtidos para o composto $GdNi_3Ga_9$. Os valores de Θ_{CW} foram obtidos a partir do ajuste de Curie-Weiss nas medidas de susceptibilidade em forma de pó. A linha sólida preta nos dois painéis representa o fator de De Gennes, $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$, em que g_J é o fator de Landé e J é o multiplete do estado fundamental para o respectivo terra rara. 40
- 4.12 Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao plano ab para o sistema $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho, Er$). As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes dos dados experimentais obtidos com o modelo descrito no texto. . . 43
- 4.13 Magnetização em função do campo magnético em $T = 2$ K para as amostras do sistema $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho, Er$). Os símbolos cheios são para o campo aplicado no plano ab e os símbolos cheios é para o campo aplicado ao longo da direção c . As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes dos dados experimentais obtidos com o modelo descrito no texto. 44
- 4.14 Contribuição magnética para o calor específico em função da temperatura, a campo nulo, para a família de amostras $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho, Er$). As linhas sólidas em vermelho novamente representam os ajustes dos dados experimentais obtidos com o modelo descrito no texto. 45
- 4.15 Em (a) célula unitária do sistema $TRNi_3Ga_9$. Em (b) são mostradas as interações magnéticas. Nesse caso, j_1 é a troca entre os primeiros vizinhos ($z = 3$) e j_2 entre os segundo vizinhos ($z = 6$). 46
- 4.16 Parâmetros de troca em função do íon terra rara. j_1 (círculos pretos) foi obtido através dos ajustes dos dados macroscópicos pelo modelo de campo médio, discutido no texto, que leva em consideração efeitos de CEC. j_{exc} (círculos vermelhos) foram obtidos considerando os valores de $\Theta_{CW} // ab$. As linhas pontilhadas representam apenas um guia para os olhos. A linha sólida em vermelho representa o fator de De Gennes. Todos os dados são normalizados para os valores obtido para o íon de Tb^{3+} 47

- 4.17 Termo B_2^0 obtido a partir de 1) Dos ajustes dos dado macroscópicos pelo modelo de campo médio descrito no texto (círculos pretos). 2) Obtido pelo valor esperado pela relação de Hutchings dado pela equação 4.5. Todos os dados são normalizados para os valores obtido para o íon de Tb^{3+} . As linhas pontilhadas são apenas guia para os olhos. 49
- 4.18 Divisão do mutiplete do estado fundamental devido a efeitos de campo cristalino para o sistema $TRNi_3Ga_9$. O esquema de níveis foi estimado considerando o conjunto de dados apresentados na tabela 4.3. 51

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros de rede dos compostos $ErNi_3Al_9$, $GdNi_3Al_9$, $DyNi_3Al_9$ e YNi_3Al_9	4
1.2	Temperatura de transição magnética, tipo de ordenamento, e direção de fácil magnetização para os compostos do sistema $(Gd-Lu)Ni_3Al_9$	5
4.1	Parâmetros estruturais e de confiança extraídos do refinamento Rietveld para o sistema $(TR)Ni_3Ga_9$ $TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ e Lu	30
4.2	T_N , θ_{cw} , μ_{eff} , eixo de fácil magnetização e razão da susceptibilidade a T_N para a família de amostras $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Gd - Er$). As temperaturas paramagnéticas de Curie e o momento efetivo foram obtidos dos ajustes da lei de Curie - Weiss representado pelas linhas sólidas em vermelho nas figuras 4.5 (a) - (d) e 4.6 (a) - (e).	35
4.3	Parâmetros extraídos dos melhores ajustes dos dados macroscópicos pelo modelo de campo médio descrito no texto. Todos os valores estão em Kelvin.	48
4.4	Termo de campo cristalino, B_2^0 , ao longo de algumas famílias de terras raras. O eixo de fácil magnetização ao longo dessas séries de compostos também é colocada na tabela.	52
4.5	Autovalores e autofunções (ϕ_i) da divisão do multiplete do estado fundamental devido aos efeitos de CEC para os íons de Ho^{3+} ($J = 8$), Er^{3+} , Dy^{3+} ($J = 15/2$), Tb^{3+} ($J = 6$) no sistema $TRNi_3Ga_9$	53

1 Introdução

O estudo das propriedades físicas de compostos intermetálicos a base de terras raras é de grande interesse para a física da matéria condensada devido à observação de fenômenos tais como: estados magneticamente ordenados, efeitos de campo elétrico cristalino, supercondutividade (SC), efeito Kondo, flutuação de valência e sistemas de férmions pesados. Em alguns casos, além de gerar ricos diagramas de fase, a coexistência e/ou a competição entre esses os fenômenos físicos acima mencionados determinam o estado fundamental. Em particular, os compostos a base de cério (Ce) e itérbio (Yb) apresentam estados fundamentais bem diversificados quando comparados com os outros íons terras raras. Características como fortes correlações eletrônicas, instabilidade de valência, ordenamento magnético e efeitos de campo elétrico cristalino podem ser encontrados na literatura [1–3]. Em geral, para esses compostos as propriedades físicas são descritas considerando dois fenômenos específicos: **1)** as interações entre os momentos magnéticos $4f$ mediadas pelos elétrons de condução favorecendo estados com ordenamento magnético (interação RKKY); **2)** a blindagem dos momentos $4f$ pelos elétrons de condução implicando na compensação dos momentos magnéticos resultando em estados não ordenados (efeito Kondo). Assim, o estado fundamental depende de um delicado balanço entre a competição existente relacionado a estados ordenados (RKKY)/ não ordenados (Kondo). Para os demais terras raras, com exceção dos não magnéticos, efeitos de campo cristalino e transição magnética são fenômenos amplamente estudados na literatura [4, 5].

Uma classe de compostos que tem sido intensamente estudada nas últimas décadas são os sistemas que apresentam fortes correlações eletrônicas, comumente chamados de sistemas de elétrons fortemente correlacionados (SEFC). Dentre essa classe de compostos tem destaque os sistemas de férmions pesados (*Heavy Fermions*). Para compostos que apresentam essa característica a assinatura experimental está relacionada ao alto valor do coeficiente de calor específico eletrônico, γ . O aumento excessivo da massa efetiva dos elétrons de condução em regiões de baixas temperaturas em alguns casos é da ordem de $10^2 m_e$ (m_e é a massa do elétron livre). Como exemplo, podemos citar o composto a base

de cério $CeCu_2Si_2$ que possui $\gamma = 1100 mJ/molK^2$ indicando que esse composto é um *Heavy Fermion* [6]. Outro efeito que comumente é observado em sistema *Heavy Fermion* é o chamado efeito Kondo. Nesse caso, tal efeito leva o sistema a estados magneticamente não ordenados e tem como a principal assinatura experimental a observação de um mínimo nas curvas de resistividade.

Outro exemplo de materiais intermetálicos onde a coexistência dos fenômenos citados anteriormente pode ocorrer é a família de compostos $CeMIn_5$ ($M = Co, Rh, Ir$) [7–10]. Nesse caso, as propriedades físicas são analisadas em termos das interações magnéticas (RKKY), efeito Kondo (EK) e efeitos de campo elétrico cristalino. Além do mais, o rico diagrama de fase desses compostos pode ser sintonizado através da variação de um ou mais parâmetros de controle tais como: pressão mecânica, substituição de íons e campo magnético podendo levar o sistema a apresentar, por exemplo, lobúlos de supercondutividade. A figura 1.1 mostra a relação entre a temperatura de transição magnética (T_N) e a temperatura crítica supercondutora (T_C) em função da substituição química dos íons Co, Rh e Ir. É interessante notar que estados ordenados AFM (antiferromagnética) e SC (supercondutora) coexistem para determinadas regiões de dopagens.

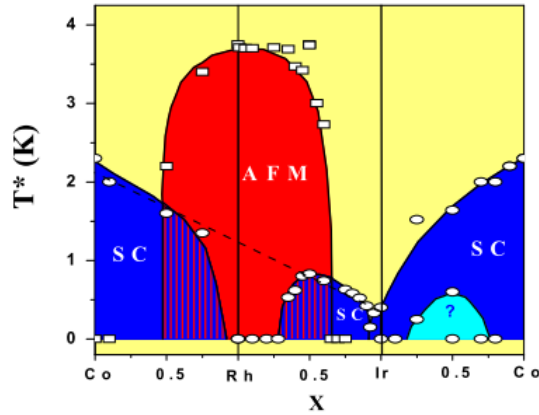


Figura 1.1: Diagrama de fase para a família de compostos férmions pesados $Ce(Co, Rh, Ir)In_5$. Os círculos representam as temperaturas de transição supercondutora e os quadrados são as temperaturas de transição AFM.

Dentre os compostos intermetálicos a base de Yb podemos citar as séries $YbNi_3X_9$ em que $X = Ga, Al$. O composto $YbNi_3Al_9$ é um férmion pesado antiferromagnético com $T_N = 3.4$ K em que a pressão hidroestática suprime o estado magnético e suas propriedades físicas estão relacionadas à competição entre a interação RKKY e o efeito Kondo. Por o outro lado, o composto não magnético $YbNi_3Ga_9$ apresenta uma transição AFM em função da pressão hidroestática [11–13]. Para as demais terras raras, geralmente

as propriedades físicas são analisadas em termos dos efeitos de campo elétrico cristalino e dos estados magneticamente ordenados, como foi feito aqui neste trabalho.

Para compostos a base de gadolínio as propriedades físicas são mais simples de analisar uma vez que a camada $4f$ possui sete elétrons, ou seja, ela está até a metade preenchida. Portanto, pelas regras de *Hund*, o momento magnético orbital é nulo ($L = 0$). Dessa forma, em primeira aproximação, a interação spin-orbita (L - S) e efeitos de campo elétrico cristalino (CEC) não desempenham papel dominante nas propriedades magnéticas fazendo com que o estudo desses sistemas seja o ponto de partida para analisarmos o efeito destas interações (CEC, L - S) nos demais íons terras raras que apresentem tais efeitos.

De forma simples, as propriedades magnéticas dos compostos formados com íons terras raras se deve aos elétrons desemparelhados da camada $4f$. Uma peculiaridade dos elétrons $4f$ é o alto grau de localização uma vez que essa camada é blindada elétrons $5s$ e $5p$. Em alguns casos, as distâncias entre os íons das camadas $4f$ são grandes o suficiente para podermos desconsiderar a superposição das funções de onda desses elétrons e nesses casos o ordenamento magnético se dá através de interações de troca indireta. As interações magnéticas em compostos com terras raras podem ser descritas pela seguinte hamiltoniana:

$$H = H_{\text{coulombiana}} + H_{L-S} + H_{\text{Troca}} + H_{CEF} + H_H, \quad (1.1)$$

O primeiro termo está relacionado às interações eletroestáticas elétron-elétron e elétron-próton, o segundo termo está relacionado ao acoplamento spin-orbita; o terceiro representa as interações magnéticas entre os momentos magnéticos dos elétrons f podendo gerar estado de ordem magnética (ex. antiferromagnetismo, ferromagnetismo), o termo H_{CEF} representa o efeito de perturbação ao estado fundamental devido aos efeitos de campo cristalino e o termo H_H é a energia de interação com campos magnéticos externos. Para materiais a base de terras raras, o balanço entre os termos da equação 1.1 determina interessantes diagramas de fases e inúmeros estados fundamentais que podem ser sintonizados mediante a aplicação de parâmetros externos, tais como: pressão, temperatura e campo magnético.

Inúmeras famílias de compostos intermetálicos a base de terras raras têm sido sintetizadas ao longo do tempo e suas propriedades físicas estudadas em termos da competição energética entre as interações magnéticas, anisotropia magnetocristalina, efeitos de fortes correlações eletrônicas, etc. Em particular, para os compostos a base de terras raras (TR = Pr-Lu) as propriedades magnéticas podem ser explicadas considerando os efeitos de campo elétrico cristalino e a interação de troca do tipo RKKY. O entendimento

das propriedades físicas dessa classe de compostos é muito importante para entendermos sistemas mais complexos tais como aquele que apresentam fortes correlações eletrônicas como compostos a base de cério e itérbio.

Em particular, o sistema $TRNi_3Al_9$ (TR = Y, Gd, Dy, Er), foi primeiramente sintetizado, na forma policristalina, por R. E. Gladyshevskii *et al.* [14]. De acordo com os autores o sistema era uma nova estrutura com simetria trigonal pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}2$ (No. 155) sendo constituída por três camadas monoatômicas diferentes empilhadas ao longo do eixo c como pode ser visualizado na figura 1.2. Na tabela 1.1 são dados os parâmetros de rede para os compostos da família estudada no respectivo trabalho.

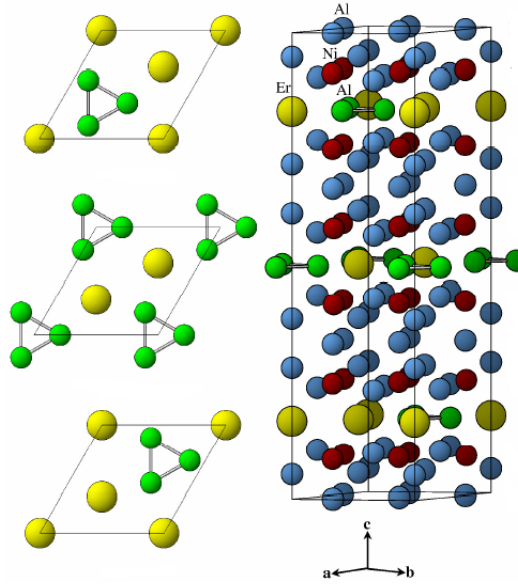


Figura 1.2: Célula unitária do sistema $TRNi_3Al_9$, em específico o composto $ErNi_3Al_9$. Em destaque, do lado esquerdo da figura, três camadas de empilhamento do íon magnético terra rara. No lado direito é mostrado a célula unitária do composto $ErNi_3Al_9$ (Adaptado da referência [15]).

Tabela 1.1: Parâmetros de rede dos compostos $ErNi_3Al_9$, $GdNi_3Al_9$, $DyNi_3Al_9$ e YNi_3Al_9 .

Composto	a[Å]	c[Å]	Ref.
$ErNi_3Al_9$	7.2716(5)	27.346(3)	[14]
$GdNi_3Al_9$	7.3006(9)	27.478(5)	[14]
$DyNi_3Al_9$	7.2723(9)	27.344(6)	[14]
YNi_3Al_9	7.2894(7)	27.430(5)	[14]

O primeiro estudo sistemático das propriedades físicas do sistema $TRNi_3Al_9$ (TR

= Gd - Lu) foi realizado por Yamashita *et. al* [16]. As medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e resistividade realizadas nesses compostos indicam que a ordem magnética em baixas temperaturas é antiferromagnética. Na figura 1.3 são mostradas as medidas de calor específico para os compostos $TRNi_3Al_9$ em que os picos observados nas curvas estão relacionado ao ponto em que ocorre a transição para o estado ordenado, ou seja T_N . Para $TR = Lu$ não é observado transição, indicando a natureza não magnética do composto. A tabela 1.2 mostra os valores da temperatura de transição AFM e a direção do eixo de fácil magnetização para essa série de compostos.

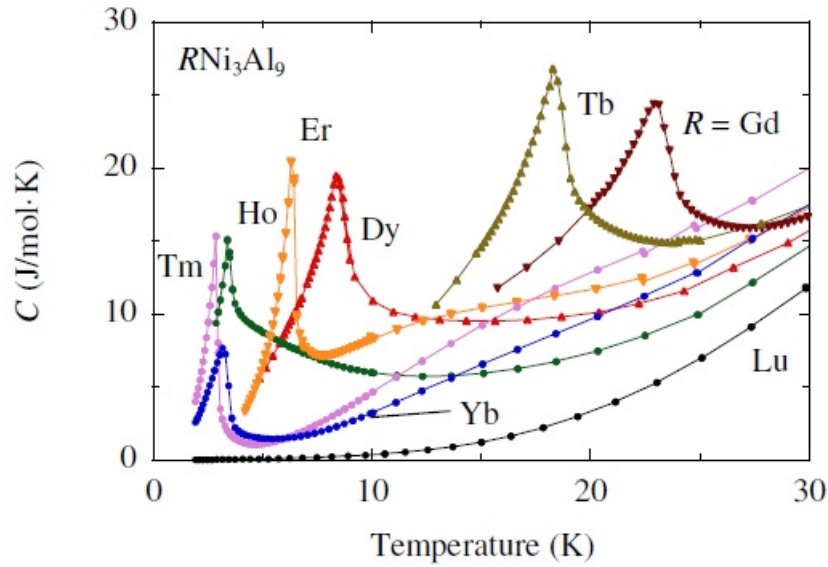


Figura 1.3: Calor específico em função da temperatura para o sistema $(Gd-Lu)Ni_3Al_9$. Dados retirado da referência [16].

Tabela 1.2: Temperatura de transição magnética, tipo de ordenamento, e direção de fácil magnetização para os compostos do sistema $(Gd-Lu)Ni_3Al_9$.

TR	Transição magnética (K)	T_N	Direção	Ref.
Lu	DIA	-	-	[16]
Gd	AFM	23.0	$\perp c$	[16]
Tb	AFM-FF	18.5	$\perp c$	[16]
Dy	AFM	8.4	$\perp c$	[16]
Ho	AFM	3.5	$\perp c$	[16]
Er	AFM	6.4	$\parallel c$	[16]
Tm	AFM	2.9	$\parallel c$	[16]
Yb	AFM	3.4	$\perp c$	[16–18]

Dentre os compostos $TRNi_3Al_9$ o que possui as propriedades físicas mais exploradas é o $YbNi_3Al_9$. Isso ocorre não somente porque ele apresenta estado magneticamente ordenado em baixas temperaturas, mas também porque, de acordo com os autores, ele pode apresentar características de fortes correlações eletrônicas. Além disso, os dados reportados na literatura sugerem que o seu estado fundamental depende da competição entre a interação RKKY, efeito Kondo e efeitos de campo elétrico cristalino [19].

Na figura 1.4 é mostrado o calor específico do composto $YbNi_3Al_9$ e do composto de referência isoestrutural $LuNi_3Al_9$, obtidos por Yamashita *et al.* [19]. Para o composto $LuNi_3Al_9$ o calor específico, na região de baixas temperaturas, pode ser descrito pela expressão: $\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2$, onde β e γ são respectivamente o coeficiente de *Sommerfeld* e a contribuição dos fônons ao calor específico. De acordo com os autores, dos ajustes dos dados realizado na curva de C_P (ver detalhe da figura 1.4) para $TR = Lu$ foram obtidos os valores $\gamma = 5.7 \text{ mJ/mol.K}^2$ e $\beta = 0.29 \text{ mJ/mol.K}^4$. Para a amostra $YbNi_3Al_9$ o pico em torno de $T = 3.4 \text{ K}$ é associado ao ordenamento antiferromagnético e o coeficiente de calor específico estimado foi de $\gamma = 100 \text{ mJ/mol.K}^2$. Os autores calcularam um valor da entropia a T_N de apenas 70% do valor esperado para o multiplete $J = 7/2$ [$S = R \ln(2J+1)$] sugerindo que os efeitos de campo elétrico cristalino estão presentes nessas amostras. Além disso, na curva de $\rho(T)$, é observado um mínimo em torno de 100 K indicando a presença do efeito Kondo.

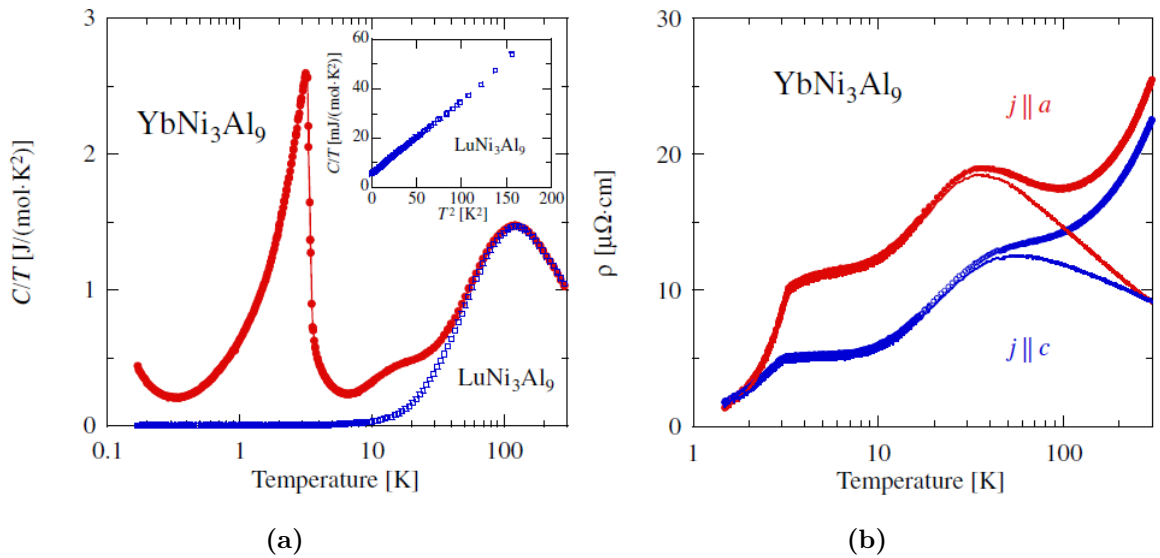


Figura 1.4: Calor específico e resistividade em função da temperatura (em escala logarítmica) dos compostos $LuNi_3Al_9$ e $YbNi_3Al_9$. No detalhe é mostrado a região de baixa temperatura para o $LuNi_3Al_9$. Dados retirados da referência [19].

Mais recentemente Baumbach *et al.* [20] sintetizaram o composto $CePd_3Al_9$ na forma

monocristalina. As medidas magnéticas e calor específico indicaram o ordenamento anti-ferromagnético em $T_N = 0.9$ K. De acordo com os autores o composto $CePd_3Al_9$ possui simetria tetragonal (vide figura 1.5) pertencente ao grupo espacial $I41/amd$ e os valores dos parâmetros de rede $a = 8.9994$ Å e $c = 21.298$ Å.

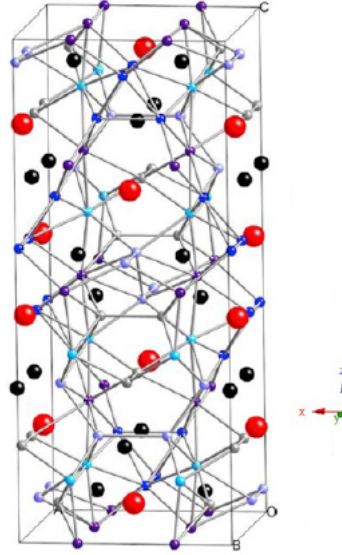


Figura 1.5: Célula unitária tetragonal do composto $CePd_3Al_9$. As cores, vermelha e preta correspondem respectivamente aos átomos de Cério e de Paládio, as demais cores estão relacionadas aos átomos de alumínio (Adaptado de [20]).

Na figura 1.6 (a) e (b) são mostrados, respectivamente, as curvas de susceptibilidade magnéticas e calor específico para o composto $CePd_3Al_9$. O inverso da susceptibilidade (destaque da figura 1.6 (a)) foi ajustado na região paramagnética pela lei de Curie-Weiss, a partir dos quais os autores obtiveram os valores do momento efetivo de $2.75\mu_B (H \parallel c)$ e $2.60\mu_B (H \perp c)$ e a temperatura paramagnética de Curie de -63 K para campo paralelo ao eixo c e - 41 K ($H \perp c$). Os valores do momento efetivo são consistentes com o valor teórico para o íon livre de Ce^{3+} ($2.54\mu_B$). Os valores negativos de θ_P para os composto indicam correlações AFM entre os momentos magnéticos. Das medidas de calor específico a temperatura de transição foi de 0.9 K e o coeficiente $\gamma = 40\text{-}50$ mJ/molK². O valor da entropia magnética recuperada à T_N foi de apenas 50% do esperado valor para o multipletto predito pelas regras de *Hund*, $S = R \ln(2J + 1)$. Novamente, essa discrepância indica que efeitos de campo elétrico podem estar presentes nesse composto.

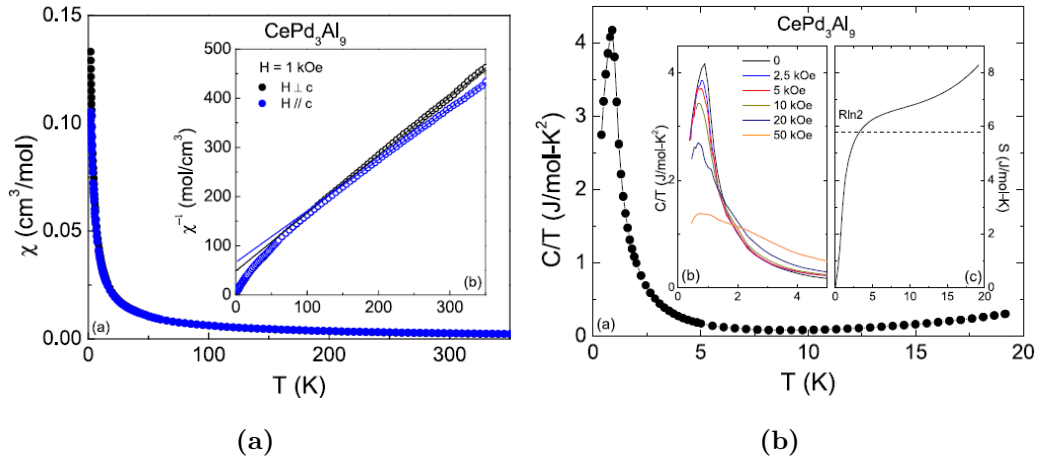


Figura 1.6: Em (a) a susceptibilidade magnética e em (b) o calor específico em função da temperatura para o composto $CePd_3Al_9$. No detalhe da figura (b) é mostrado o calor específico para diferentes campos magnéticos e a entropia magnética a campo nulo. Dados retirado da referência [20].

Considerando a revisão da literatura exposta acima para os compostos $TRNi_3Al_9$ ($TR = Gg-Yb$) e $A = Ga, Al$) o objetivo principal deste trabalho foi sintetizar e estudar as propriedades físicas da série de compostos $(TR)Ni_3Ga_9$ para $TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ e Lu . A motivação para a escolha dessa série de compostos é devido ao fato de ser um sistema, até então, pouco explorado. Além disso, à existência de estados magneticamente ordenados com a possibilidade de apresentarem fortes efeitos de anisotropia de campo elétrico cristalino foi outra fonte de motivação.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Magnetismo em Sólidos

O magnetismo tem origem no momento magnético dos átomos, o qual por sua vez, pode possuir duas contribuições: uma de origem orbital ligado ao movimento dos elétrons em torno do núcleo e a outra de origem puramente quântica, o spin do elétron. Se esses momentos magnéticos estão suficientemente próximos é possível observar um estado fundamental com ordenamento magnético. Por outro lado, se eles estão isolados um comportamento aleatório com relação à orientação dos momentos magnéticos pode ser observado. A aplicação de um campo magnético em um material composto por um conjunto de momentos magnéticos tem como resultado uma resposta que depende fortemente dos aspectos descritos acima. Essa resposta é comumente chamada de magnetização e a relação entre ela e o campo magnético aplicado é a susceptibilidade magnética mostrada na equação 2.1 [21].

$$M = \chi H, \quad (2.1)$$

Em que M é a magnetização do sistema, H é o campo aplicado e χ é a susceptibilidade magnética. De forma simples, podemos afirmar que a susceptibilidade nos fornece de maneira quantitativa, a resposta da magnetização de um material quando submetido a um campo magnético aplicado. De maneira geral, a partir do sinal e do valor de χ pode-se inferir o tipo de comportamento magnético que o sistema estudado apresenta. Os comportamentos magnéticos mais comuns que os materiais podem nos apresentar são: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo.

Materiais *diamagnéticos* possuem, em geral, um χ com valor pequeno, negativo e independente da temperatura. Este tipo de magnetismo é consequência direta da lei de *Lenz* aplicada ao movimento de cargas elementares. A contribuição diamagnética à susceptibilidade é comum a todos os materiais, porém, como a mesma possui baixo valor ela é geralmente desprezada.

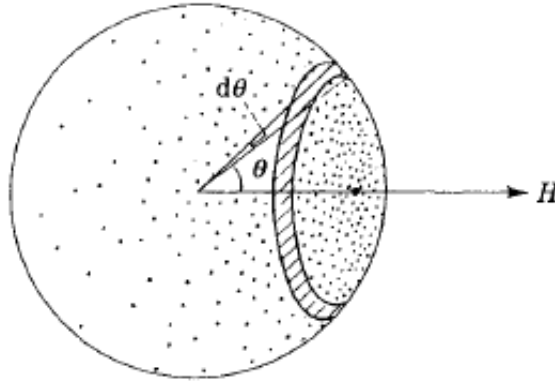


Figura 2.1: Distribuição angular dos momentos paramagnéticos submetidos a um campo magnético externo H [22].

Para materiais paramagnéticos, a susceptibilidade varia inversamente com a temperatura. A aplicação de um campo magnético tende a fazer com que os *spins* do sistema se alinhem na sua direção. Por outro lado, o efeito da energia térmica $k_B T$, (onde $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$), fornecida ao sistema é desalinhar os momentos magnéticos.

Pierre Curie através de medidas de susceptibilidade magnética realizadas em uma vasta gama de materiais concluiu que para materiais paramagnéticos χ varia inversamente com a temperatura de acordo com a equação 2.2.

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.2)$$

A relação dada na equação 2.2 é a lei de *Curie* onde C é a chamada constante de *Curie*.

Considerando que os momentos magnéticos do sistema só interagem com o campo magnético aplicado, o cálculo da magnetização do sistema pode ser realizado mediante o uso da teoria de *Langevin*. Imaginemos que a distribuição angular dos momentos magnéticos seja totalmente aleatória para $H = 0$ e que, para valores de H diferente de zero os momentos magnéticos se orientem na direção do campo magnético aplicado, como pode ser visto na figura 2.1, em que a distribuição angular dos momentos magnéticos pode ser representada por vetores unitários dirigidos do centro da esfera.

Assumindo que a direção do momento magnético forme um ângulo θ em relação ao campo aplicado, então a energia associada é dada por: $E = -\mu H \cos \theta$. Considerando a estatística de *Boltzmann* para calcular a probabilidade de possuir momentos magnéticos apontando entre θ e $\theta + d\theta$ e que $n \left(\int_0^\pi dn = n \right)$ represente o número de mo-

mentos magnéticos contribuindo para a magnetização total teremos então:

$$M = n\mu \frac{\int_0^\pi \exp(-\beta E_i) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(-\beta E_i) \sin \theta d\theta} \quad (2.3)$$

$$M = n\mu \frac{\int_{-1}^1 \exp(\alpha x) x dx}{\int_{-1}^1 \exp(\alpha x) dx}$$

Em que, $\frac{\mu H}{k_B T} = \alpha$ e $\cos \theta = x$. Resolvendo a equação 2.3, obteremos a magnetização na seguinte forma:

$$M = n\mu \left(\frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} \right) = n\mu \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (2.4)$$

A segunda parte da equação 2.4 é a chamada função de *Langevin*, $L(\alpha)$. Para altos valores de T e baixos valores de H , podemos representá-la como $L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} - \dots$. Da equação 2.4 e considerando que $\chi = M/H$, temos que a susceptibilidade para materiais paramagnéticos não interagentes será dada por:

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T} \quad (2.5)$$

Nesse caso (2.5), a constante de Curie, C , é dada por, $C = \frac{n\mu^2}{3k_B}$. Portanto, a análise aplicada acima para encontrar a magnetização de um paramagneto é consistente com a ideia de Curie em que a susceptibilidade varia com o inverso da temperatura como visto na equação 2.2. Nos cálculos realizados acima foi assumido que os momentos magnéticos poderiam possuir todas as possíveis orientações, porém considerando a natureza quântica da matéria os momentos magnéticos podem somente ter orientações discretas considerando a quantização espacial. Nessa abordagem a energia de um sistema submetido a um campo magnético externo de magnitude H será dada por:

$$E_H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = g_j m_j \mu_B H \quad (2.6)$$

Nesse caso a probabilidade de encontrarmos átomos com energia E_i e a função de partição do sistema serão dadas respectivamente por: $Z = \sum_{m_j=-j}^j e^{-\beta E_i}$, $P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$. Na equação 2.6, g_j é o fator de *Landé*, m_j é o numero quântico relacionado a J e μ_B é o magneton de *Bohr*. A partir dessas formulações, nós encontramos que a magnetização

para n átomos será dada por:

$$M = ng_j\mu_B \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} = ng_j\mu_B \frac{\sum_{-J}^J m_j e^{m_j x}}{\sum_{-J}^J e^{m_j x}} \quad (2.7)$$

Nesse caso $x = \frac{g_j\mu_B H}{k_B T}$. Resolvendo a equação 2.7 nós encontraremos a magnetização total como sendo dada por:

$$M = ng_j\mu_B J B_J \quad (2.8)$$

Onde B_J é a chamada função de *Brillouin*, $B_J = \left[\frac{2J+1}{2J} \cot gh \left(\frac{2J+1}{2J} \right) x - \frac{1}{2J} \cot gh \left(\frac{1}{2J} \right) x \right]$ [23].

2.2 Estados com Ordem Magnética

Para materiais paramagnéticos ideais as interações entre os momentos magnéticos são totalmente desconsideradas. Nesse caso é levado em consideração apenas as interações existentes dos íons magnéticos com um campo magnético externo aplicado. Porém, na formulação de *Pierre Weiss*, para materiais ferromagnéticos, além das interações dos momentos magnéticos com o campo magnético externo existe uma interação íons-íons internamente que viria a somar com o campo externo sendo chamada de campo molecular. Em materiais com ordenamento ferromagnético, as interações alinham os momentos magnéticos de forma colinear abaixo de uma temperatura crítica de Curie, T_C . Para $T > T_C$ o sistema se encontra no estado paramagnético e para $T < T_C$ o estado ordena ferromagneticamente.

Para materiais com ordenamento do tipo antiferromagnético os momentos magnéticos se alinham antiparalelos abaixo de uma temperatura característica chamada temperatura de *Néel*, T_N . Acima desta temperatura o material encontra-se no estado desordenado. Na teoria desenvolvida por *Louis Néel* um material antiferromagnético pode ser composto por duas subredes magnéticas com momentos iguais como pode ser visto na figura 2.2a.

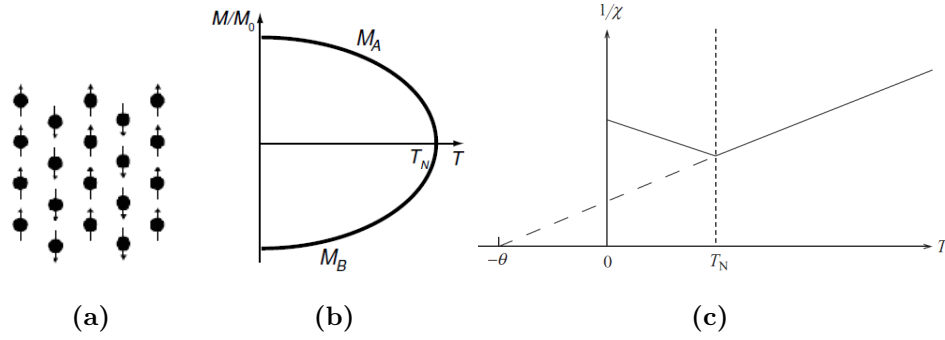


Figura 2.2: Arranjos dos momentos magnéticos (a), magnetização das subredes (b) e (c) χ^{-1} para materiais com ordenamento AFM.

Para materiais com ordenamento antiferromagnético a susceptibilidade em altas temperaturas ($T > T_N$) pode ser dada por:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_{CW}} \quad (2.9)$$

Nesse caso C é a constante de Curie e o termo Θ_{CW} surge a partir da ideia da existência de interações entre os íons magnéticos e não apenas com um campo externo. A partir do ajuste da curva de χ^{-1} (ver figura 2.2 c) obtemos o valor e o sinal de Θ_{CW} . Para $\Theta_{CW} > 0$ é esperado o ordenamento ferromagnético caso contrario ($\Theta_{CW} < 0$) é esperado que o sistema apresente correlações antiferromagnéticas.

2.3 Interação RKKY

Em compostos intermetálicos à base de terras raras o ordenamento magnético surge devido a interação de troca indireta do tipo RKKY. Esse devido aos pioneiros no estudo deste tipo de interação, *Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida* [24–26]. De forma simples a interação RKKY se dá através da interação entre os momentos magnéticos localizados via os elétrons de condução. Os elétrons localizados $4f^n$ interagem com os elétrons de condução formando estados magneticamente ordenados. Uma característica intrínseca desse tipo de mecanismo de acoplamento é o comportamento oscilatório do parâmetro de troca J_{RKKY} que muda de sinal em função da distância entre os momentos magnéticos localizados como pode ser visto na figura 2.3.

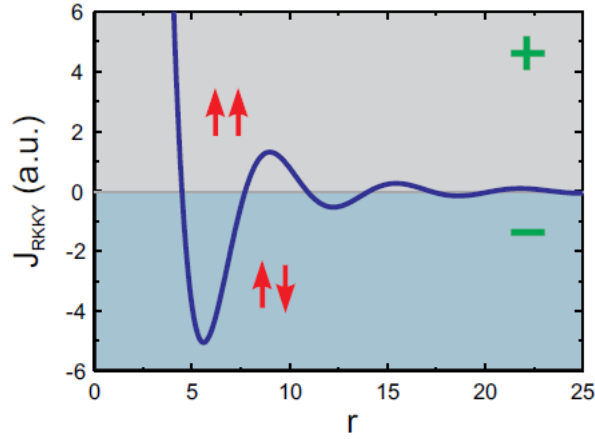


Figura 2.3: Parâmetro de troca, J_{RKKY} , em função da distância entre os íons magnéticos localizados (adaptado da Ref. [27]).

A hamiltoniana da interação indireta *spin-spin* é dada por:

$$H_{RKKY} = \sum_{ij} J_{RKKY} S_i \cdot S_j \quad (2.10)$$

Matematicamente o parâmetro J_{RKKY} , que define essa interação de troca entre os spins, pode ser representado por [28]:

$$J_{RKKY} = -\frac{9\pi}{8} n_c^2 \frac{J^2}{\varepsilon_F r_{ij}^3} \left[2k_F \cos(2k_F r_{ij}) - \frac{\sin(2k_F r_{ij})}{r_{ij}} \right], \quad (2.11)$$

Onde J representa o parâmetro de troca entre os *spins* localizados e os elétrons de condução, n_c é a densidade dos elétrons de condução, k_F e ε_F são respectivamente o número de onda e a energia de Fermi. Da equação 2.11 visivelmente podemos perceber o caráter oscilatório apresentado na figura 2.3, visto que a equação 2.11 possui dependência com cossenos e senos.

2.4 Campo Elétrico Cristalino - CEC

Em compostos intermetálicos contendo íons terras raras um efeito importante que temos que considerar são as interações eletrostáticas que surgem quando os íons estão em um entorno cristalino. Os íons vizinhos geram um campo eletrostático que pode modificar sua densidade de carga destes quando comparado ao íon livre.

Para o entendimento dos efeitos eletrostáticos em compostos a base de íons terras ra-

ras dois pontos são importantes. O primeiro está relacionado à idéia de que os elétrons dos íons magnéticos são considerados bem localizados de forma que o potencial eletrostático é considerado como termo perturbativo e pode ser calculado como um potencial de carga pontual. O segundo é considerar que o campo elétrico cristalino (CEC) é de origem puramente eletroestáticas e assim o potencial anisotrópico é criado pelas cargas situadas fora da camada onde os elétrons desemparelhados se situam. As anisotropias observadas em curvas experimentais de magnetização é um exemplo dos efeitos de CEC nas propriedades magnéticas dos compostos. Na presença desse efeito a degenerescência do estado fundamental é quebrada de acordo com a simetria em que os íons magnéticos se encontram [29].

Como os efeitos CEC são mediados eletrostaticamente, nós podemos descrevê-las por um potencial de campo cristalino, de natureza elétrica, como representado na equação 2.12:

$$V_{CEF}(\vec{r}) = \sum_{ij} \frac{e_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.12)$$

Em que, r_i representa o vetor posição do i -ésimo elétron $4f$, e_i é a carga do j -ésimo vizinho localizado em R_j . Na figura 2.4 mostra de forma esquemática a localização espacial das cargas gerando o potencial como o dado na equação 2.12.

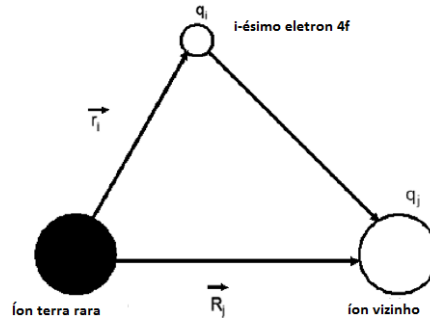


Figura 2.4: Esquema das interações de carga elétrica considerando o modelo de carga pontual (adaptado de referência [30]).

Considerando o potencial de campo cristalino, como dado na equação 2.12, nós teremos que a hamiltoniana do sistema pode ser dada por:

$$H_{CEF} = -|e| \sum_i V(\vec{r}_i) \quad (2.13)$$

A representação da hamiltoniana dada na equação 2.13 é cartesiana, portanto quando inserida na hamiltoniana magnética total do sistema com termos adicionais relativos ao efeito Zeeman e a parte das interações de troca se faz necessário escrever a H_{CEF} em

termos do momento angular J . O procedimento para a troca de coordenadas cartesiana para a representação em multipletos de J consiste na mudança de x, y, z para J_x, J_y, J_z respectivamente. Para que este procedimento, é comum usar o chamado *Método dos operadores equivalente de Stevens* [31,32].

O método dos operadores equivalentes consiste na quantização do potencial eletroestático, $V(r)$. Nesse caso, o potencial em coordenadas cartesianas (x, y, z) passa a ser representado considerando o espaço do momento J . Portanto, agora teremos:

$$V(\vec{r}) = V(J), \quad (2.14)$$

Em que $\vec{r} = (x, y, z)$ e $J = J_x, J_y, J_z$.

De maneira geral, uma função qualquer $f(x, y, z)$ é levada ao espaço J substituindo x, y e z por J_x, J_y, J_z respectivamente. No entanto, para isso é necessário levar em consideração todas as relações de anticomutação dos momentos J_i . Dessa forma, os operadores equivalente formados se transformam sob rotação de forma análoga ao potencial submetido a operações de simetria. Um exemplo simples dessa mudança pode ser visto na equação 2.15.

$$\begin{aligned} x^2 &= J_x^2 \\ xy &\rightarrow \overline{\overline{J_x J_y}} = (J_x J_y + J_y J_x) \end{aligned} \quad (2.15)$$

A representação da hamiltoniana de campo cristalino dada em termos dos harmônicos esféricos é mostrada na equação 2.16

$$H_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_j r_j^n Y_n^m(\theta_j, \varphi_j), \quad (2.16)$$

A equação 2.16 está relacionada a expansão do potencial eletrostático (eq. 2.12) em termos dos esféricos harmônico, Y_n^m , onde A_n^m são os coeficientes da expansão. Nesse ponto, o que é feito nesse método é expressar os esféricos harmônicos nos espaço dos J 's, considerando a não comutação dos operadores do momento angular, nesse caso teremos:

$$\begin{aligned} \sum_i r_i^2 Y_0^2(\theta_i, \varphi_i) &\rightarrow \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) = \alpha_j \langle r^2 \rangle [(3j_z^2 - j(j+1))], \\ \sum_i r_i^4 Y_0^4(\theta_i, \varphi_i) &\rightarrow \sum_i (35z_i^4 - 30z_i^2 r_i^2 + 3r_i^4) = \\ \beta_j \langle r^4 \rangle &\left[(35j_z^4 - 30j(j+1) + 25j_z^2 - 6j(j+1) + 3j^2(j+1)^2) \right] \dots \end{aligned} \quad (2.17)$$

Na equação 2.17 o termo $\langle r^n \rangle$ é o valor esperado para a função radial dos elétrons,

no nosso caso, elétrons f . Os termos α_j , β_j são fatores geométricos para $n = 2$ e 4 respectivamente. Para $n = 6$ temos γ_j . Os termos dependente de J_z e J' s na equação 2.17 na notação de Steven's podem ser representado por O_n^m . Portanto de forma geral a equação 2.16 passa agora a ser representada como:

$$H_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m(J) \quad (2.18)$$

Em que na equação 2.18, o termo B_n^m são chamados de parâmetros de campo cristalino, que determina a escala energética da quebra da degenerescência do estado fundamental pelos efeito de CEC e no modelo de carga pontual são dados por $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$. O valores numéricos de α_j , β_j , γ_j e $\langle r^n \rangle$ são tabelados e podem ser encontrados nas referências [32–34]. Os O_n^m são os operadores equivalentes de Stevens e pode ser relacionado com os possíveis valores de J , e sua ordem (n, m) depende da simetria cristalina do material.

De forma geral, o principal efeito do campo cristalino em sistemas com íons terras raras é a quebra da degenerescência dos mutipletos do estado fundamental. Em sistemas que apresentam simetrias axiais tais como, tetragonal e trigonal, a anisotropia observada nas curvas de susceptibilidade e as anomalias schottky em curvas de calor específico são indicativos de efeito de CEC influenciando as propriedades físicas desses materiais. Os níveis de energia do estado fundamental são agora divididos por causa da influência de campo cristalino. Para sistemas com elétrons f onde a contribuição tanto do *spins* como da órbita são presentes, as suas autofunções podem ser escritas nas bases $|J, J_z\rangle$. Como exemplo podemos obter as autofunções de um íon livre de Ce^{3+} embebido em um sistema axial. De acordo com as regras de Hund o íon de cério possui $J = 5/2$, sendo esse o estado fundamental do respectivo íon. Para o campo cristalino com simetria axial o termo dominante na equação 2.18 é o B_2^0 . Portanto, nesse caso a hamiltoniana pode ser representada por:

$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 = B_2^0 [3j_z^2 + j(j+1)] \quad (2.19)$$

A energia de CEF afeta os níveis de energia do referido composto de forma que o estado fundamental agora é perturbado e as funções de onda do mesmo podem ser dadas por uma combinação linear das autofunções dos íons livre. Dessa forma teremos:

$$H_{CEF} |J, J_z\rangle = H_{CEF} |J = 5/2, J_z\rangle = B_2^0 (3j_z^2 + 35/4) |J = 5/2, J_z\rangle \quad (2.20)$$

Portanto, teremos que a perturbação do hamiltoniano de campo cristalino divide o

estado fundamental em três dubletos que serão combinações lineares de $|J, J_z\rangle$ do tipo:

$$\begin{aligned} 10B_2^0 |J = 5/2, \pm 5/2\rangle \\ -2B_2^0 |J = 5/2, \pm 3/2\rangle \\ -8B_2^0 |J = 5/2, \pm 1/2\rangle \end{aligned} \quad (2.21)$$

Considerando que o termo B_2^0 seja positivo o esquema do desdobramento dos níveis de energia para o ion Ce^{3+} é mostrado na figura 2.5. É importante salientar que os termos B_n^m podem ser obtidos diretamente do modelo de cargas pontuais assim como dos dados experimentais.

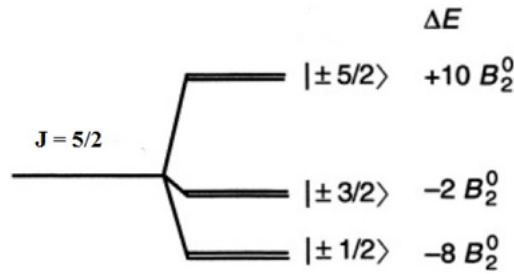


Figura 2.5: Desdobramento do estado fundamental , $J = 5/2$, devido a perturbação de campo cristalino em íons de Ce^{3+} [23].

Neste trabalho serão apresentados os dados obtidos para o referido termo (B_n^m). considerando tanto o modelo de carga pontual como o obtido da expansão em altas temperaturas do inverso da susceptibilidade. Esses dados são comparados com os valores extraídos ajustando o modelo de campo médio as curvas experimentais, $\chi(T)$, $M(H)$ e C_p do sistema $TRNi_3Ga_9$ (Tb, Dy, Ho, Er). Do conjunto de parâmetros obtidos nós estimamos o desdobramento dos níveis de energia para os respectivos íons.

2.5 Efeito Kondo

A introdução à problemática do efeito Kondo se deu após a observação experimental do comportamento anômalo nas curvas de resistividade, ρ , em função da temperatura (T) para metais nobres por *Haas et al.* [35, 36]. Para elementos nobres, tais como Ouro (Au) e Prata (Ag), é esperado uma dependência linear de $\rho(T)$. No entanto, *Haas et al.* observou um mínimo na resistividade quando T diminui. Esse mínimo na curva $\rho(T)$ foi atribuído na teoria de *J. J. Kondo* [37] a presença de impurezas magnéticas as quais aumentam o espalhamento eletrônico na região de baixas temperaturas. De forma simples

a aparição do efeito Kondo em materiais com fortes correlações eletrônicas ocorre devido as interações existentes entre impurezas magnéticas imersas em um *mar* de elétrons de condução. A partir de uma temperatura característica, denominada Temperatura Kondo (T_K), os elétrons de condução blindam os *spins* do íons terras raras.

A compensação total dos *spins* das impurezas magnéticas leva o sistema a estado não magnéticos. Se os momentos magnéticos estão densamente presentes, ou seja, as interações magnéticas entre as "impurezas" também devem ser levadas em consideração e, assim duas escalas de energia aparecem no sistema podendo levá-lo a apresentar ordem magnética ou a estados não magnéticos. Esse é o caso da competição entre a interação do tipo RKKY (ver seção 2.3) e o efeito Kondo levando o sistema a duas escalas de temperatura do tipo:

$$\begin{aligned} T_{RKKY} &\approx J^2 \eta_f \\ T_K &\approx e^{-1/J\eta_f} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Onde η_F é a densidade de estados dos elétrons de condução acoplados com os *spins* magnéticos locais e J determina a magnitude de acoplamento (constante de troca). Para o caso em que $T_{RKKY} > T_K$ é esperado um estado magneticamente ordenado caracterizado por uma temperatura de transição, caso contrário o estado com um singlete não magnético é obtido.

2.6 Frustração Magnética

O estudo de materiais que apresentam o fenômeno de frustração magnética vem tendo amplo foco na física da matéria condensada, em parte pela grande variedade de materiais que apresentam estado frustrado e pelas suas interessantes propriedades físicas. De maneira simples a frustração pode surgir devido a características inerentes à estrutura cristalina do material e/ou a competições entre as interações magnéticas existentes. Quando o estado frustrado surge por condições de simetria da estrutura cristalina ela é comumente chamada de *frustração geométrica*.

A 2.6 mostra uma rede triangular onde os momentos magnéticos ocupam as vértices de um triângulo. Nesse caso, todas as interações entre os pares de *spins* não podem ser satisfeitas simultaneamente direcionando o sistema a possuir varias possibilidades de degenerescência energética para o estado fundamental. Em sistemas com interações magnéticas de curto alcance o estado frustrado pode surgir da competições entre fases

magnéticas. Além disso, a frustração pode aparecer devido aos efeitos de campo elétrico cristalino.

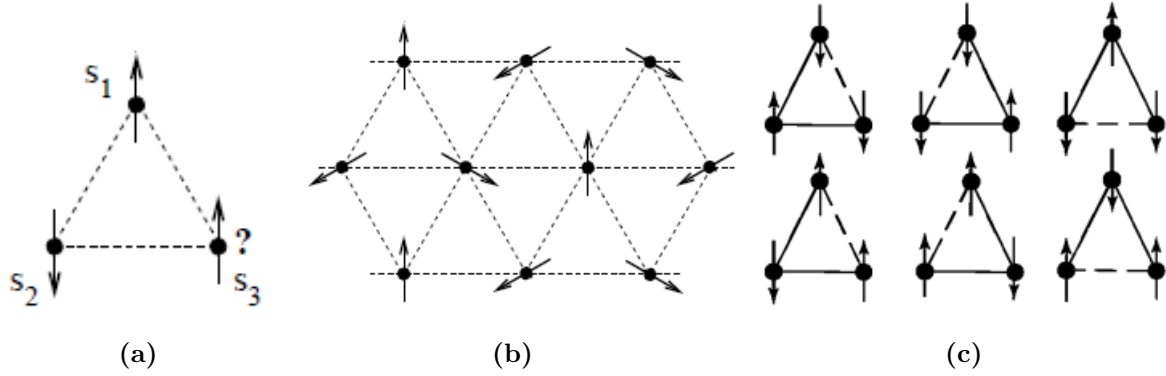


Figura 2.6: Interações entre os spins de uma rede frustrada triangular (adaptado de [38]).

Um aspecto que define o sistema frustrado é a supressão da temperatura de ordenamento magnético. A dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética é uma propriedade física que pode revelar o grau de frustração do composto em análise. Através de medidas de $\chi(T)$ e considerando o *plot* $\chi^{-1} vs T$ (ver fig. 2.7), podemos estimar o quão tanto o sistema se encontra frustrado.

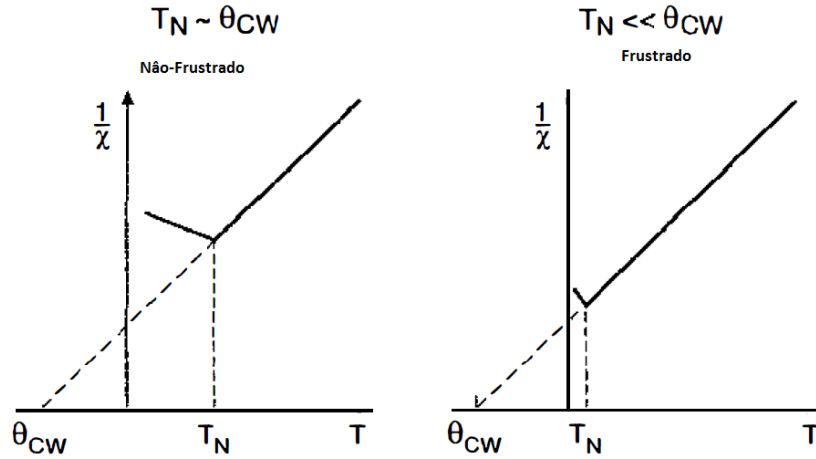


Figura 2.7: χ^{-1} para antiferromagnético frustrados (esquerda) e sem frustração (direita) (adaptado da referência [39]).

De forma empírica a quantificação da frustração pode ser dada pela seguinte relação: $f = \frac{\Theta_{CW}}{T_N}$, onde Θ_{CW} representa a escala de energia das interações magnéticas e T_N é a temperatura de transição magnética. Na ausência de frustração $T_N \simeq \Theta_{CW}$. Para $\frac{\Theta_{CW}}{T_N} \geq 10$, é um critério para presença de forte frustração [40]. Como exemplo podemos citar os compostos $MnSc_2S_4$ ($f = 11$) [41] e $ZnCr_2O_4$ ($f = 24$) [42].

3 Técnicas Experimentais

3.1 Síntese das Amostras

Todas as amostras estudadas nesse trabalho são monocristalinas produzidas através da técnica fluxo metálico. De forma geral, esse processo de síntese se baseia no crescimento de monocristais com o uso de um solvente de baixo ponto de fusão. Uma das principais vantagens dessa técnica é que os compostos podem ser crescidos em temperaturas abaixo do ponto de fusão dos reagentes utilizados, fazendo com que tenhamos uma redução dos defeitos nos monocristais obtidos. Uma importante peculiaridade está relacionada ao solvente (fluxo) que será o ambiente de crescimento dos cristais. Geralmente, o fluxo utilizado são elementos que possuem baixos pontos de fusão tais como: Ga, Al, In, Sn, Pb, Zn, Bi [43–45].

Os compostos estudados nesta tese foram sintetizados utilizando a infraestrutura do laboratório do Grupo de Preparação de Materiais- GPMAT da Universidade Federal de Sergipe- UFS, campus Prof. Alberto Carvalho. Inicialmente, quantidades estequiométricas dos reagentes de alta pureza tiveram suas massas medidas considerando a proporção 1 TR - 3 Ni - 30 Ga. Em seguida, os elementos são colocados em um cadinho de alumina e então selado a vácuo dentro de um tubo de quartzo. Após esse procedimento o conjunto é levado a um forno convencional para a realização do tratamento térmico. Na figura 3.1 (a), (b) e (c) é mostrado, respectivamente, o desenho do conjunto cadinho, lâ de quartzo e reagentes inserido no tubo de quartzo, uma fotografia do mesmo conjunto antes de ser levado ao forno e por último o cadinho retirado após o tratamento térmico com os monocristais separados do fluxo restante.

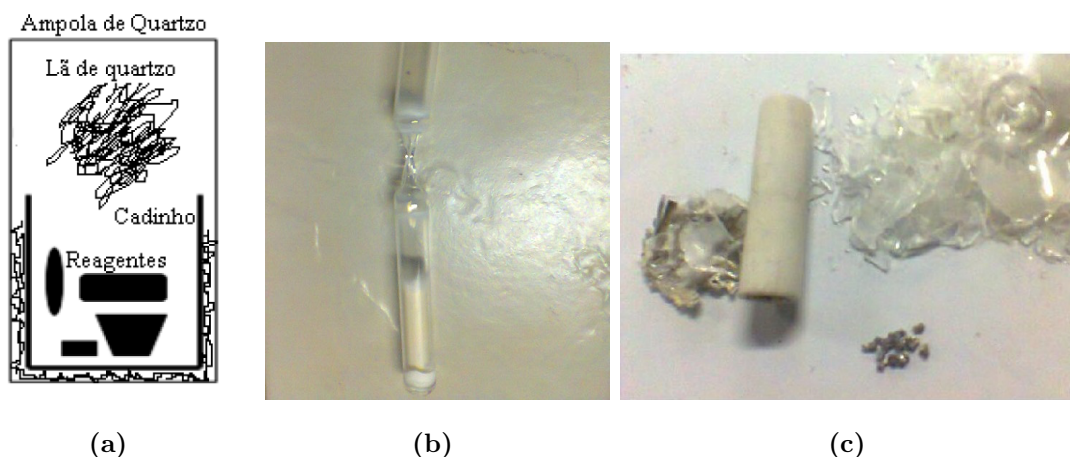


Figura 3.1: (a) representação esquemática dos reagentes dentro do cadinho, (b) e (c) fotografia do cadinho + ampola de quartzo antes e depois do tratamento térmico.

Para a síntese dos compostos estudados nessa tese foi usada a seguinte rampa de tratamento térmico. Inicialmente os reagentes são aquecidos da temperatura ambiente até o patamar de 1050°C a uma taxa de 100°C/h . Nesse ponto o sistema permanece por 5 hs. Após esse intervalo, o conjunto é resfriado até 650°C a uma taxa de 5°C/h e então é realizado a separação do excesso de fluxo dos cristais crescidos utilizando uma centrífuga convencional. A figura 3.2 mostra o esquema do tratamento térmico utilizado.

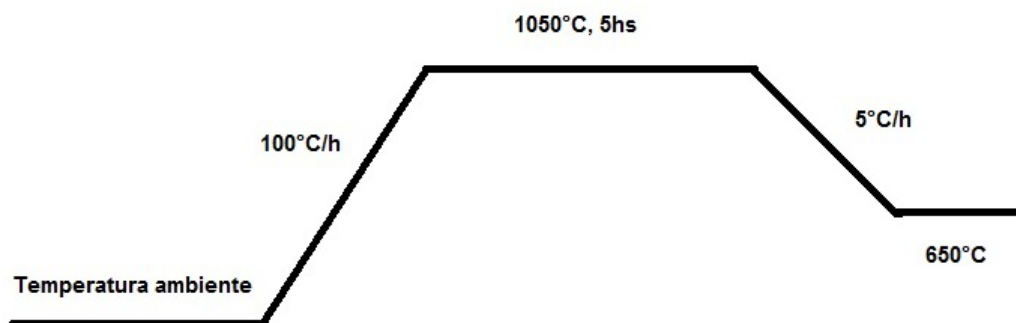


Figura 3.2: Esquema do tratamento térmico utilizado para obtenção das amostras do sistema $(\text{TR})\text{Ni}_3\text{Ga}_9$. Em 650°C é realizada a separação dos cristais do fluxo com o uso de uma centrífuga convencional.

A figura 3.3 mostra a fotografia de um monocristal de GdNi_3Ga_9 com dimensões médias de $5\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ em forma de placa sendo o formato comum de todos os cristais obtidos neste trabalho.

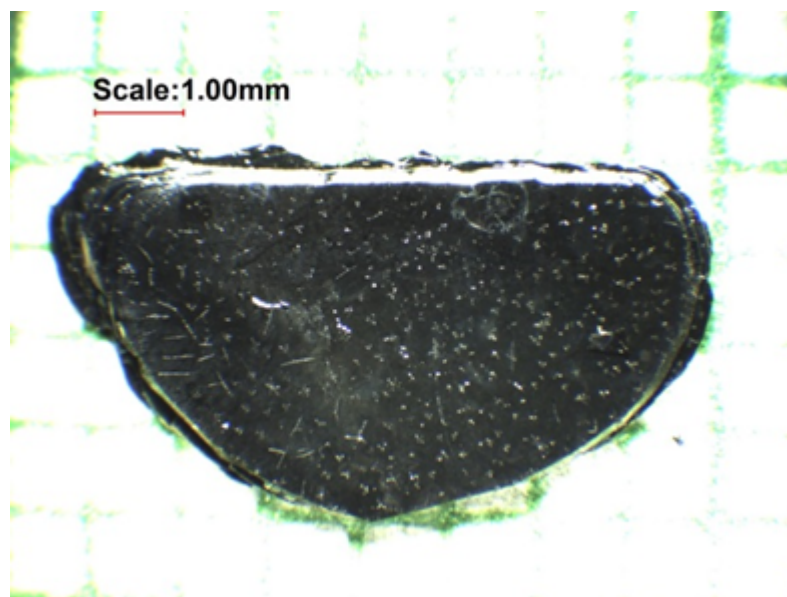


Figura 3.3: Imagem de um típico monocristal de $GdNi_3Ga_9$ obtido através da técnica de fluxo metálico. Nesse caso o cristal tem dimensões aproximadas, 5 mm x 3mm x 1 mm.

3.2 Difração de raios X

A difração de raios X, por materiais cristalinos, ocorre quando é observado a interferência construtiva do raio X espalhado pelos átomos. De forma simples, para obtermos informações estruturais mediante a difração de raios X é utilizada a equação de Bragg. A difração em termos das reflexões das ondas dos raios X incidentes em materiais com ordem cristalina por um grupo de planos da rede, comumente chamado de índices de Miller, hkl . Podemos imaginar, considerando o tratamento de *Bragg* um feixe de raios X sendo refletido pelos planos atômicos (ver Figura 3.4).

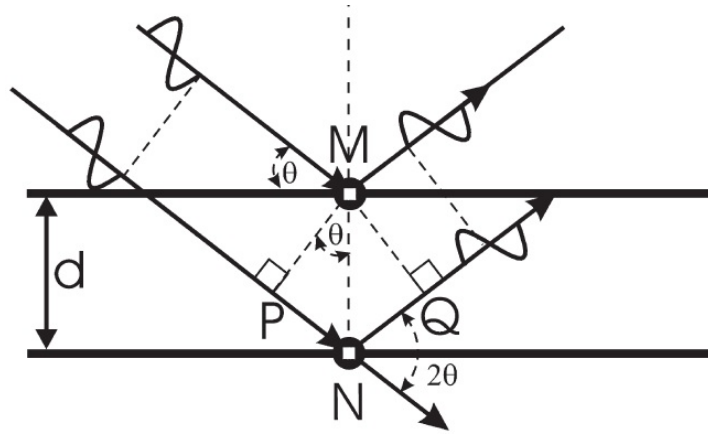


Figura 3.4: Difração de raios X em uma estrutura cristalina do ponto de vista de *Bragg* (Adaptado da referência [46]).

Em que d na figura 3.4 é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência da onda. Resolvendo o arranjo geométrico visto na figura 3.4 obtemos a chamada equação de *Bragg* [47], dada por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.1)$$

Nesse caso, n inteiro é um numero e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Para que ocorra interferência construtiva no processo de difração é necessário que n seja inteiro.

Neste trabalho, todas as medidas de difração foram realizadas usando um difratômetro da *Empyrean* da *PANalytical* situado no Departamento de Física campus Prof. Alberto Carvalho Itabaiana (DFCI), do grupo de preparação de materiais - GPMAT. A geometria usado foi a de Bragg-Brentano e com radiação CuK_α . Todos os dados foram coletados a temperatura ambiente nas condições angulares de 10° a 80° em passos de 0.01° . Os padrões de difração obtidos foram refinados usando o software livre *Jana2006*.

3.3 Medidas de Magnetização

As medidas magnéticas apresentadas neste trabalho foram realizadas usando magnetômetro comercial MPMS 7 (*Magnetic Property Measurement System*) da *Quantum Design*, do Departamento de Física do campus São Cristovão. O MPMS 7 possui um sensor *SQUID* (*Superconductor Quantum Interference Device*) extremamente sensível capaz de medir um sinal magnético da ordem de 10^{-8} emu. De forma simples, o momento magnético é medido através do chamado método indutivo. A amostra (no nosso caso ori-

entada com relação à direção de aplicação do campo magnético) move-se através de um sistema de bobinas que estão conectadas ao sensor SQUID. O movimento faz com que o momento magnético da amostra induza uma força eletromotriz nas bobinas. Essa variação de tensão, por sua vez, é detectada pelo sensor SQUID, sendo proporcional ao momento magnético, portanto tornando possível obter a magnetização da amostra [48–51].

Nas amostras deste trabalho foram realizadas medidas de magnetização em função do campo ($MvsH$) e da temperatura $\chi(T) = M/H$. A magnetização em função da temperatura foi obtida no intervalo $2\text{ K} < T < 300\text{ K}$ com campo magnético aplicado de 1 kOe . As curvas de $M(H)$ foram medidas no intervalo de $0\text{ Oe} < H < 7\text{ kOe}$ para $T = 2\text{ K}$. Todas as medidas foram realizadas considerando a orientação do monocristal com relação à direção de aplicação de H : No plano ab e direção do eixo c . Também foram realizadas medidas de $\chi(T)$ na amostras na forma de pó para todas as amostras do sistema $TrNi_3Ga_9$.

3.4 Calor específico

Todas as medidas de calor específico foram realizadas em função da temperatura paracampo nulo foram realizadas em um equipamento comercial PPMS (*Physical Property Measurement System*) da *quantum design* em colaboração com o Dr. Eduardo Bittar do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

De forma simples, o calor específico a pressão constante é definido como o calor recebido Dq dividido pelo aumento de temperatura sofrido pela amostra, 3.2.

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p, \quad (3.2)$$

As medidas de $C_p(T)$ foram feitas em amostras com massas no intervalo de 10 a 30 mg em um calorímetro de pequena massa, que aplica a técnica de relaxação térmica [52]. O intervalo de temperatura foi de $2 < T < 150\text{ K}$, sem campo magnético aplicado. A medida é feita aplicando um pulso de calor na amostra por um intervalo de tempo fixo a uma potência constante, e em seguida é observada a relaxação térmica.

$$C_{total}(T) \left(\frac{dT}{dt} \right) = P(t) - K\Delta T, \quad (3.3)$$

Em que $P(t)$ é a potência do pulso de calor cedido a amostra e K é a condutividade térmica do porta amostras comumente chamado de *puck*. Um arranjo da configuração desse sistema pode ser visto na figura 3.5.

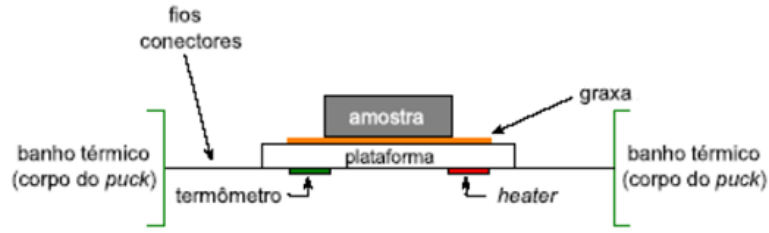


Figura 3.5: Esquema experimental que foi utilizado para a medida de calor específico em um PPMS comercial (Adaptado de [53]).

3.5 Resistividade Elétrica

As medidas de resistência em função da temperatura a campo nulo foram realizadas em um equipamento comercial PPMS - 14T (*Physical Property Measurement System*) da *quantum design* em colaboração com o Prof. Dr. Pascoal Pagliuso do IFGW - Unicamp.

As medidas foram realizadas no intervalo de $2 < T < 300$ K sob a aplicação decorrente contínua, I , ao longo do plano ab das amostras. A configuração utilizada no processo de medida foi a de quatro pontas. Nesse caso quatro fios são 'colados' na superfície da amostra como pode ser visto no arranjo das figura 3.6(a). Na figura 3.6(b) temos a configuração para a amostra $TbNi_3Ga_9$.

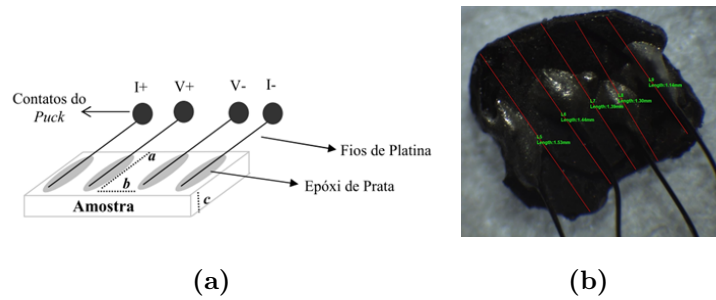


Figura 3.6: Em (a) configuração da forma em que os contatos foram colocados na superfície da amostra. Em (b) é mostrado as conexões dos fios de platina na superfície de uma amostra $TbNi_3Ga_9$.

Pelos fios externos passa a corrente elétrica de intensidade I e pelos fios internos é medida a tensão V . O equipamento nos fornece a resistência que pode ser relacionada com a resistividade do material considerando os fatores geométricos da amostra como dada pela equação 3.4.

$$\rho(T) = \frac{V}{I} \cdot \frac{A}{l} = R \frac{A}{l}, \quad (3.4)$$

Em que A representa a área de seção transversal da amostra em que passa uma corrente de intensidade I e l é a distância entre os contatos da tensão.

4 Resultados

4.1 Difração de Raios X

A figura 4.1 mostra os padrões de difração para o sistema $(TR)Ni_3Ga_9$ ($TR = \text{Gd, Tb, Dy, Ho e Er}$). Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente em pó de cristais triturados. As linhas sólidas, em vermelho, representam o modelo estrutural usado no refinamento Rietveld. A diferença entre os dados experimentais e os calculados é representado pela linha sólida em azul. As barras verticais, em verde, indicam as posições dos picos de Bragg de acordo com o modelo estrutural do composto $ErNi_3Al_9$ indexado segundo o banco de dados *Crystallographic Open Database*; *COD: 96-210-0947*. Dos dados de difração podemos confirmar a formação da fase cristalina desejada, com uma estrutura trigonal do tipo $ErNi_3Al_9$ pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}2$.

Os parâmetros de rede a e c , extraídos do refinamento da estrutura, são mostrados na figura 4.2. Evidentemente, podemos ver uma diminuição sistemática dos parâmetros de rede, tanto no plano ab como na direção c , com o aumento do número atômico do íon terra rara. Esse gradual decréscimo nos valores de a e c pode ser atribuído a contração lantanídea [55].

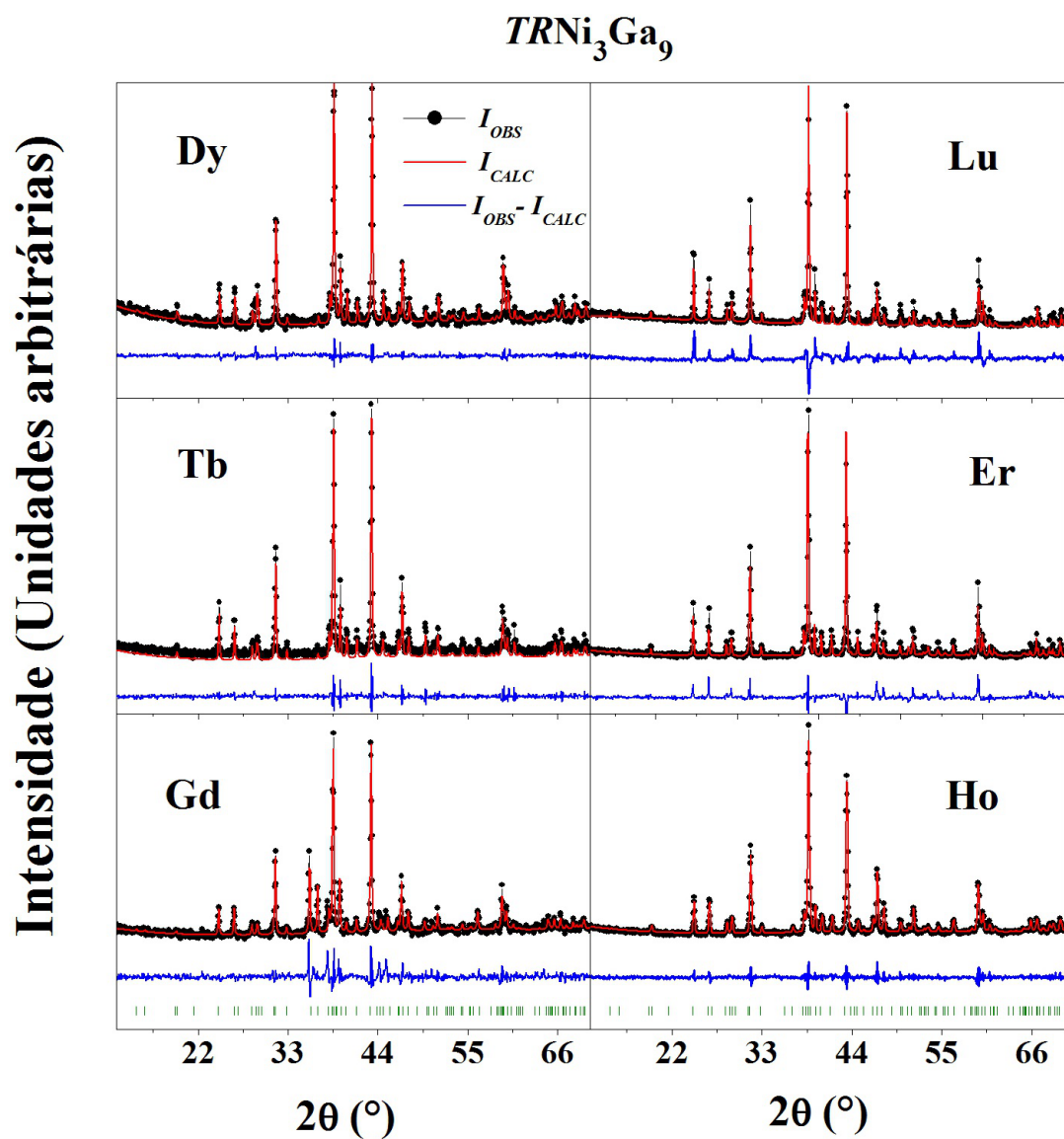


Figura 4.1: Padrão de Difração de raios X, experimentais (pontos) e calculados (linha vermelha) para o sistema $TRNi_3Ga_9$ ($TR = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$,). As linhas sólidas em azul representa a diferença entre os dados experimentais e teórico.

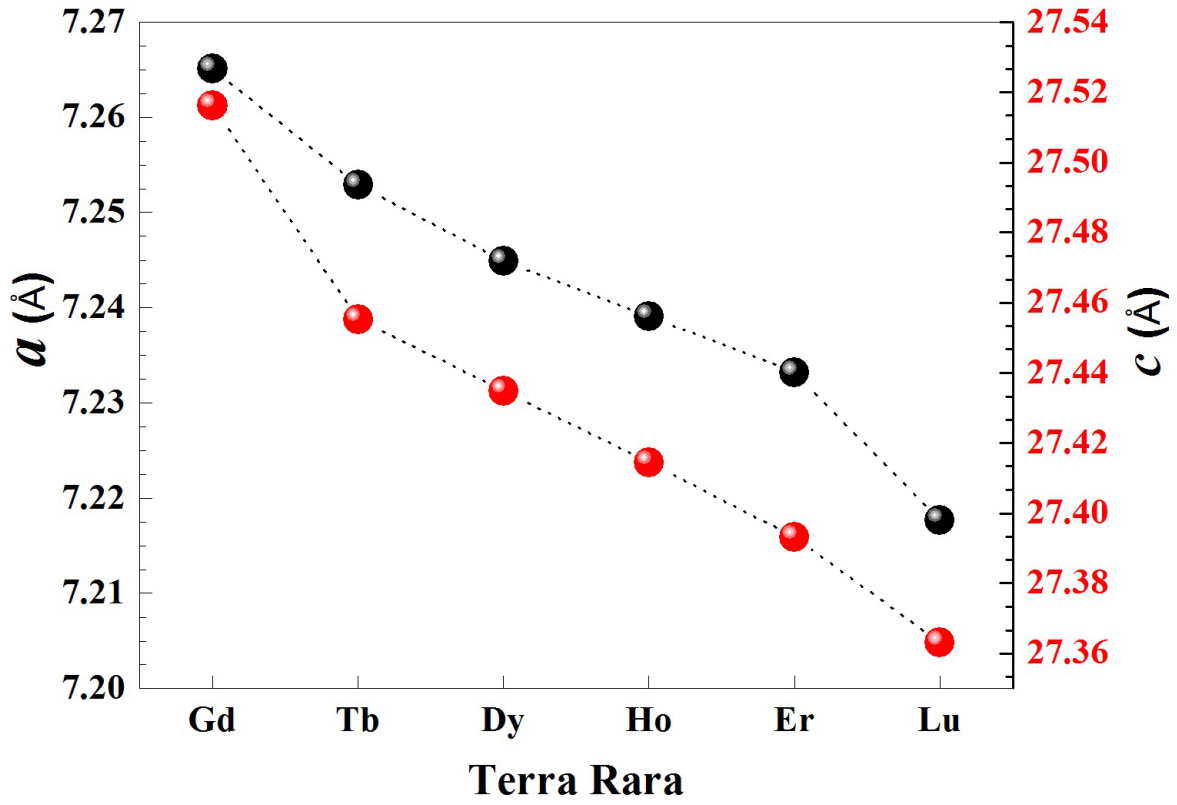


Figura 4.2: Parâmetros de rede em função dos íons terras raras para o sistema $TRNi_3Ga_9$, TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Lu. Todos os dados foram extraídos dos processo de refinamento. As linhas pontilhadas representam apenas um guia para os olhos.

Na tabela 4.1 mostra os dados estruturais e os fatores de confiança retirados do processo de refinamento. Podemos ver que o volume decresce com o aumento do numero atômico do íon terra rara como esperado devido ao fato dos parâmetros de rede também decrescerem. Os valores obtidos para os fatores de confiança foram bons refletindo a qualidade nos ajustes realizados.

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais e de confiança extraídos do refinamento Rietveld para o sistema $(TR)Ni_3Ga_9$ TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Lu.

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Lu
a (Å)	7.2632(4)	7.2529(4)	7.2449(4)	7.2391(4)	7.2332(4)	7.218(4)
c (Å)	27.4936(2)	27.4553(3)	27.4349(3)	27.4145(2)	27.3932(3)	27.363(2)
V(Å ³)	1450.39(2)	1444.27(2)	1440.01(2)	1436.64(3)	1433.19(3)	1425.48(2)
R_p (%)	3.25	3.09	3.08	4.23	4.42	5.77
R_{wp} (%)	5.45	4.20	4.10	5.95	6.18	7.71
χ^2 (%)	2.12	1.28	1.20	1.78	1.76	2.45

4.2 Magnetização

A figura 4.3 mostra a susceptibilidade magnética para o composto $GdNi_3Ga_9$. A curva de $\chi(T)$ apresenta um pico em torno de 19.5 K o qual associamos a temperatura de transição antiferromagnética. No intervalo de temperatura acima de 150 K as curvas seguem a lei de Curie-Weiss, $C/(T - \theta_P)$. O momento magnético efetivo e a temperatura paramagnética de Curie-Weiss, extraídos dos ajustes na região desordenada, foram: $\mu_{eff} = 8.0\mu_B$ e $\theta_P = -20.5$ K. O valor negativo do termo θ_P é um indicativo de interações antiferromagnéticas entre os íons de Gd. O momento efetivo obtido dos ajustes são consistente com o valor esperado teoricamente para íons livres de Gd^{3+} , ($7.94\mu_B$).

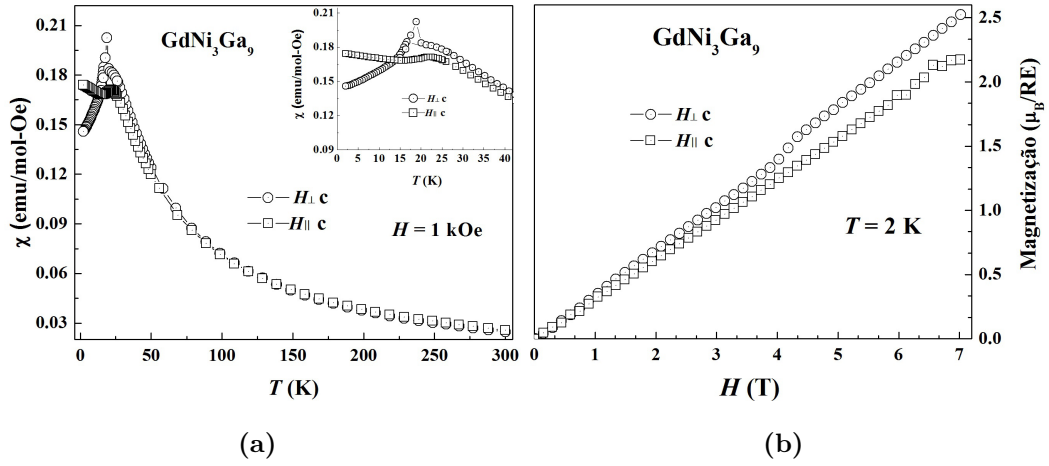


Figura 4.3: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra $GdNi_3Ga_9$. No detalhe é mostrado a região de baixas temperaturas evidenciando a transição para o estado ordenado.

A figura 4.4 mostra a susceptibilidade magnética em função da temperatura e para duas direções distintas de aplicação do campo magnético para o sistema $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho, Er$). Para as amostras com $TR = Dy$ e Ho é mostrado uma ampliação da região de baixas temperaturas evidenciando a transição magnética. Todas essas amostras apresentaram um comportamento anisotrópico nas curvas de $\chi(T)$ o qual deve estar associado a efeitos de CEC. Os compostos $TbNi_3Ga_9$, $DyNi_3Ga_9$, $HoNi_3Ga_9$ e $ErNi_3Ga_9$ apresentaram, respectivamente, picos bem definidos em 17 K, 10 K, 5 K e 7 K os quais podem estar relacionados à transição de fase do estado desordenado-ordenado do tipo antiferromagnético.

Para todas essas amostras um forte caráter anisotrópico é observado nas curvas $\chi(T)$ paralelo/perpendicular à direção c , sendo evidente que o eixo de fácil magnetização estar no plano ab para $(Tb, Dy, Ho)Ni_3Ga_9$ e na direção c para $ErNi_3Ga_9$. O valor da razão

$\chi(T)_{\text{facil}}/\chi(T)_{\text{difícil}}$, medido em $T = T_N$, foi maior do que 1 (ver tabela 4.2) para todas essas amostras indicando a presença de efeitos de campo elétrico cristalino. Como será discutido abaixo, a mudança do eixo de fácil magnetização para a amostra com $TR = \text{Er}$ com relação aos demais terras raras deve está relacionada a mudança no sinal do termo dominante na hamiltoniana de campo elétrico cristalino, B_2^0 .

Em particular, para a amostra DyNi_3Ga_9 (ver figura 4.4 (b)) em baixas temperaturas ($T < 10\text{K}$), a susceptibilidade magnética medida na direção de fácil magnetização revela duas transições em $T = 8\text{ K}$ e 2.8 K . A primeira transição deve estar relacionada ao ordenamento AFM enquanto que a segunda transição pode estar relacionada a uma reorientação de *spin* no estado ordenado. No trabalho de Devang *et al.* [60] os autores observaram duas transições no composto Dy_2CoIn_9 , em $T = 17.4\text{ K}$ (transição AFM) e outra associada a reorientação de *spin* em $T = 5\text{ K}$, de maneira análoga ao observado na amostra DyNi_3Ga_9 .

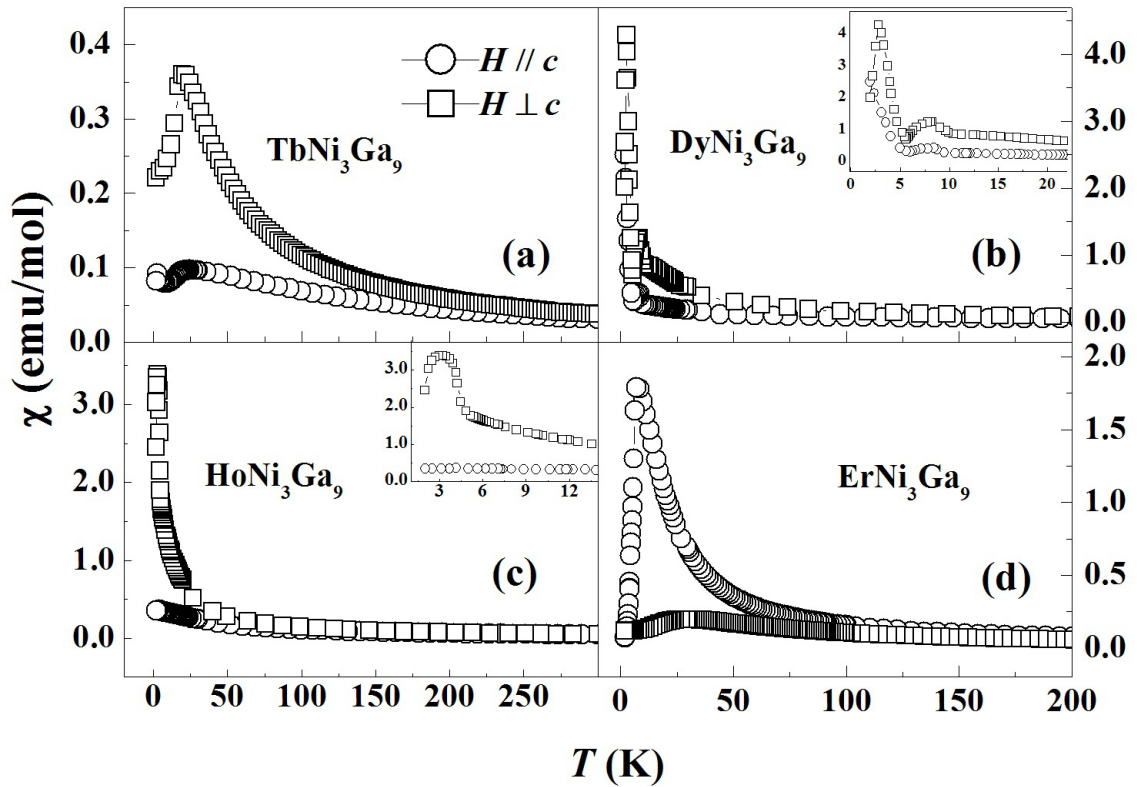


Figura 4.4: Susceptibilidade magnética medidas com campo aplicado de 1 kOe paralelo(círculos) e perpendicular (quadrados) à direção c para a família de compostos $TR\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($TR = \text{Tb}$, Dy , Ho e Er). Nos detalhes das figuras 4.4 (b) e (c) é mostrado a região de baixas temperaturas evidenciando a transição AFM para as amostras crescidas com Dy e Ho .

A figura 4.5 (a) - (d) mostra os inversos da susceptibilidade magnética com campo

magnético aplicado paralelo e perpendicular a direção c para a família de compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er). As linhas sólidas em vermelho são os ajustes da lei de Curie-Weiss para $T > 100$ K. Os valores das temperaturas paramagnética de Curie e dos momentos magnéticos efetivos extraídos desses ajustes podem ser vistos na tabela 4.2. Para todos os compostos dessa família os valores obtido para o μ_{eff} estão de acordo com o esperado pelas regras de Hund. O termo Θ_{CW} foi positivo quando obtido do ajuste para o eixo de fácil magnetização nas amostras com os terras raras Tb, Dy, Ho e Er. No entanto, para o eixo de difícil magnetização a temperatura paramagnética de Curie foi negativa. O valor negativo de Θ_{CW} observado é consiste com o esperado para correlações antiferromagnéticas entre os íons de TR^{3+} . Porém, para o eixo de difícil magnetização o valor de $\theta_P > 0$ pode estar relacionado à interação ferromagnética intrasubrede gerando competição magnética podendo levar esse sistema a apresentar frustração magnética.

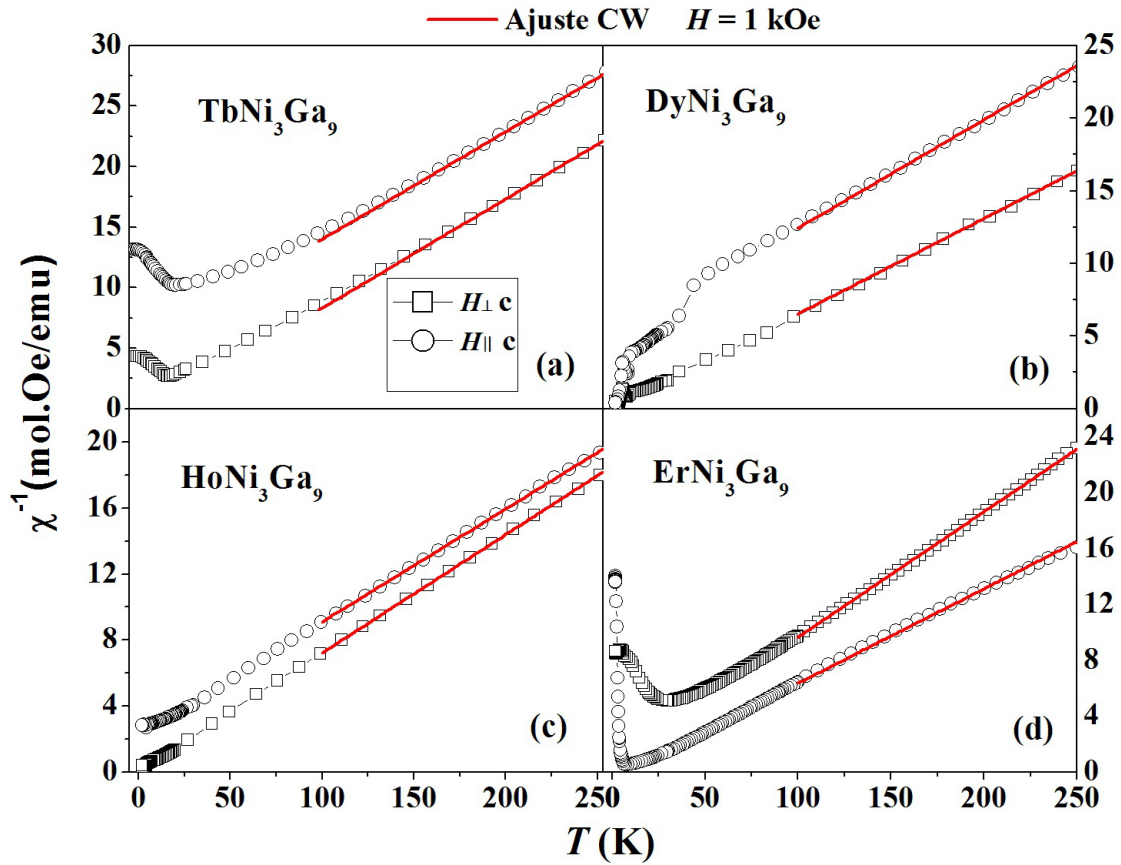


Figura 4.5: Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura e direção de aplicação do campo magnético para a família de compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er). As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes da lei de Curie-Weiss em altas temperaturas.

A figura 4.6 mostra as medidas de susceptibilidade magnética em função da tempe-

ratura e aplicação de H para o sistema $TRNi_3Ga_9$, $TR = Tb, Dy, Ho$ e Er . Nesse caso, essas medidas foram realizadas no pó dos monocristais triturados no intuito de minimizar os efeitos de anisotropia tornando viável compararmos a evolução do termo θ_{CW} com o escalonamento de De Gennes como pode ser visto na figura 4.11. As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes com a lei de Curie-Weiss na região de altas temperaturas. Os dados extraídos desses ajustes estão na tabela 4.2.

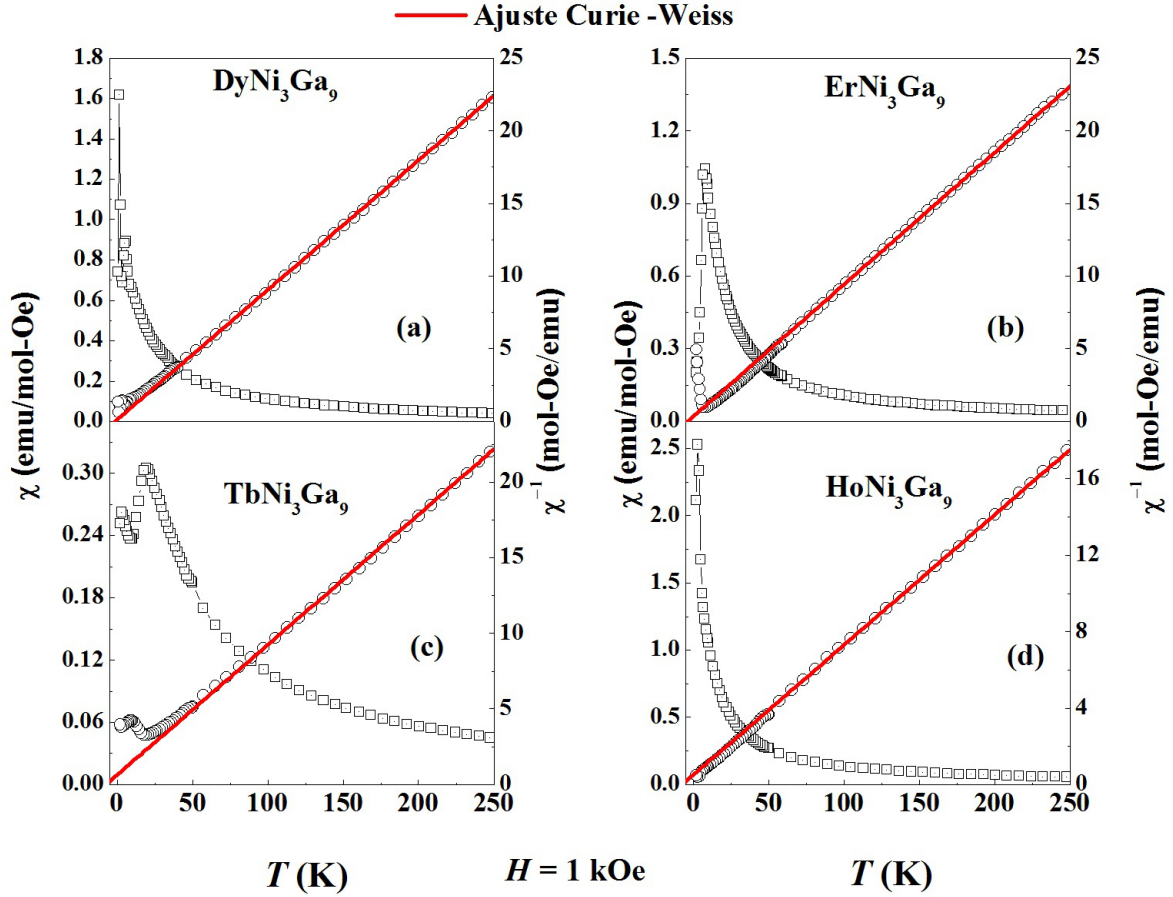


Figura 4.6: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para a família de compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er). Essas medidas foram realizadas nos pó dos monocristais triturados. As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes da lei de Curie-Weiss em altas temperaturas.

Tabela 4.2: T_N , θ_{cw} , μ_{eff} , eixo de fácil magnetização e razão da susceptibilidade a T_N para a família de amostras $TRNi_3Ga_9$ ($TR = \text{Gd} - \text{Er}$). As temperaturas paramagnéticas de Curie e o momento efetivo foram obtidos dos ajustes da lei de Curie - Weiss representado pelas linhas sólidas em vermelho nas figuras 4.5 (a) - (d) e 4.6 (a) - (e).

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
T_N (K)	20	17.1	10.1	5.0	7.0
$\Theta_{CW \perp c}$ (K)	-20.5	13	0.8	6.7	-8.0
$\Theta_{CW \parallel c}$ (K)	-20.5	-51.9	-71	-33	7.0
Θ_{CW} pó (K)	-20.5	-7.6	-0.58	-8.3	-4.2
μ_{eff} pó (μ_B)	8.0	9.7	10.59	10.61	9.53
$\chi_{facil}/\chi_{difícil}(T_N)$	1.1	3.7	2.97	8.9	14.7

A 4.7 mostra a magnetização em função do campo para a família de compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ e Er). As curvas foram obtidas em $T = 2$ K para campo magnético aplicado paralelo e perpendicular à direção c variando de 0 a 7 T.

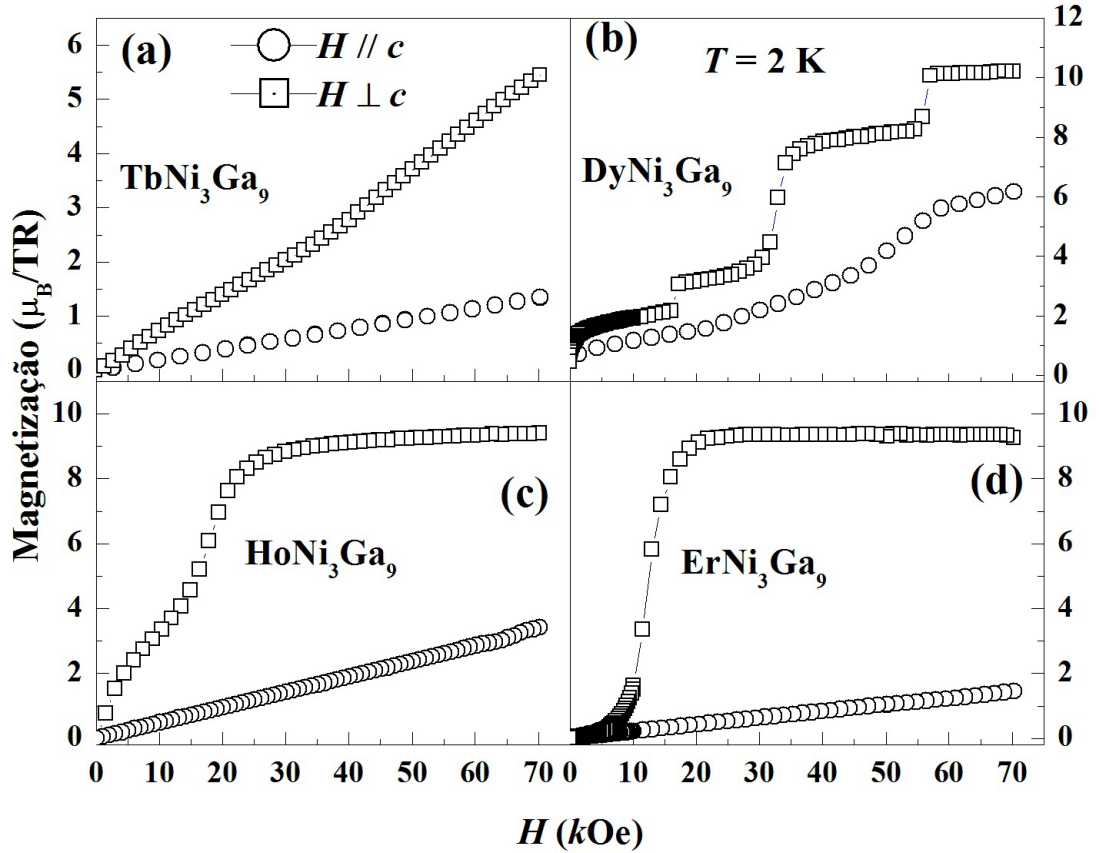


Figura 4.7: Magnetização em função do campo magnético e direção de aplicação de H . As medidas foram realizadas em $T = 2$ K.

Da mesma forma como visto nas curvas de susceptibilidades magnética em função da temperatura o comportamento anisotrópico com relação a direção de aplicação do campo magnético também é visto nas curvas de magnetização em função do campo.

Para $TR = Tb$ em ambas as direções de aplicação de H podemos observar o comportamento linear esperado para materiais com ordenamento antiferromagnético até o campo máximo de 7 T. Os valores dos momentos magnéticos para $H = 7$ T foram de $1.34\mu_B$ com $(H//c)$ e $5.44\mu_B$ para $H//ab$. Para os compostos $HoNi_3Ga_9$ e $ErNi_3Ga_9$, figuras 4.7 (c) e (d), podemos observar que, para campo aplicado no eixo de fácil magnetização, paralelo à direção c , para Er e perpendicular para Ho, a magnetização alcança a saturação indicando que em $T = 2$ K temos transições induzidas por campo. Quando o campo é aplicado na direção de difícil magnetização, em ambos os compostos, vemos um comportamento linear nas curvas. Os valores obtidos para a saturação estão de acordo com o esperado pelas regras de Hund (gJ).

Para a amostra com Dy, figura 4.7 (b), com $H \perp c$ podemos claramente observar três transições magnéticas induzida pelos campos críticos: $H_1 = 1.6$ T, $H_2 = 2.93$ T e $H_3 = 5.46$ T. A existência dessas transições é um indicativo de que a estrutura magnética do composto está evoluindo e que os campos críticos induzem possíveis reorientações dos *spins*. A princípio a energia *Zeeman* é suficiente para quebrar o estado antiferromagnético e levar a saturação máxima em campos acima de H_3 , nesse caso o momento magnético máximo foi de $10\mu_B/Dy^{3+}$ sendo consistente com o valor de saturação para o Dy^{3+} .

4.3 Calor específico

A figura 4.8 mostra o calor específico dividido pela temperatura (C/T) em função da temperatura para o composto $LuNi_3Ga_9$. Como esperado, o composto não apresentou transições magnéticas até $T = 2$ K. O detalhe da figura mostra a relação C/T em função de T^2 na região de baixas temperaturas e a linha sólida é um ajuste com a equação $C/T = \gamma + \beta T^2$, onde γ e β são os coeficientes das contribuições eletrônica e da rede, respectivamente [56]. Para esse caso, os valores obtidos foram, $\gamma = 5.1 mJ/mol \cdot K^2$ e $\beta = 0.56 mJ/mol \cdot K^4$. Uma vez que o composto de $LuNi_3Ga_9$ é isoestrutural não magnético dos demais compostos estudados nessa tese, a medida de calor específico obtida para essa amostra foi utilizada para subtrair as contribuições das vibrações da rede e eletrônica das amostras que apresentaram transições magnéticas [57].

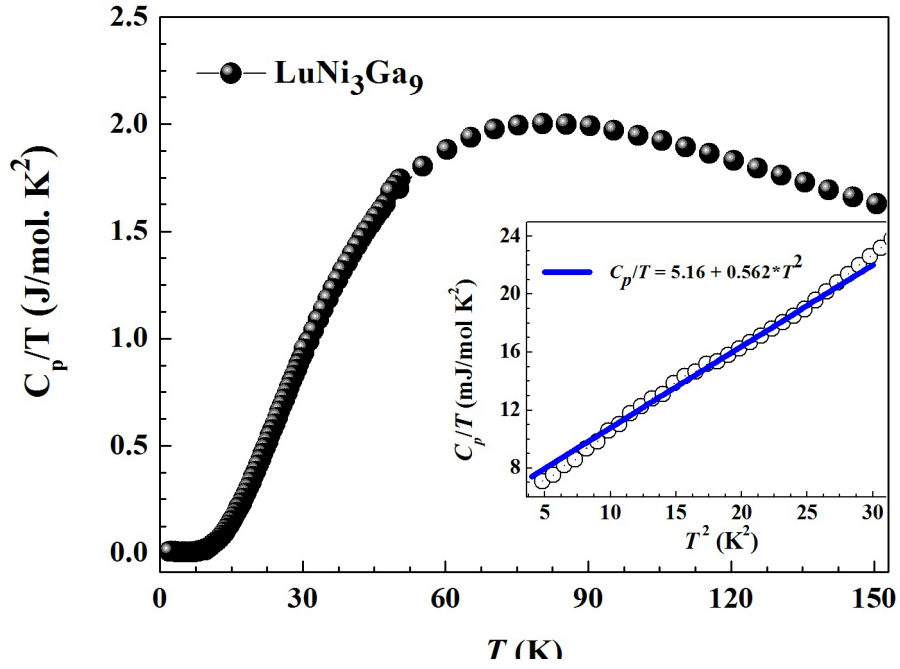


Figura 4.8: Calor específico dividido pela temperatura, a campo nulo, para a amostra $LuNi_3Ga_9$. O detalhe da figura mostra a região de baixas temperaturas no formato C_p/T vs T^2 . A linha sólida em azul representa um ajuste linear com a equação de somerfelf.

A figura 4.9 mostra a contribuição magnética do calor específico para o sistema $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er). Claramente, podemos observar picos bem definidos os quais estão relacionados ao ordenamento magnético com $T_N = 20$ K, 17.1 K, 4.7K e 6.7 K para Gd, Tb, Dy, Ho e Er, respectivamente. Para as amostras $DyNi_3Ga_9$ e $HoNi_3Ga_9$ observa-se um aumento no valor de C_{mag} em baixas temperaturas, o qual pode estar relacionado à mudança nas interações magnéticas nesse intervalo de T . As temperaturas de transição magnética estimadas pelo calor específico estão em acordo com os valores obtidos da medidas de magnetização em função da temperatura para todas as amostras.

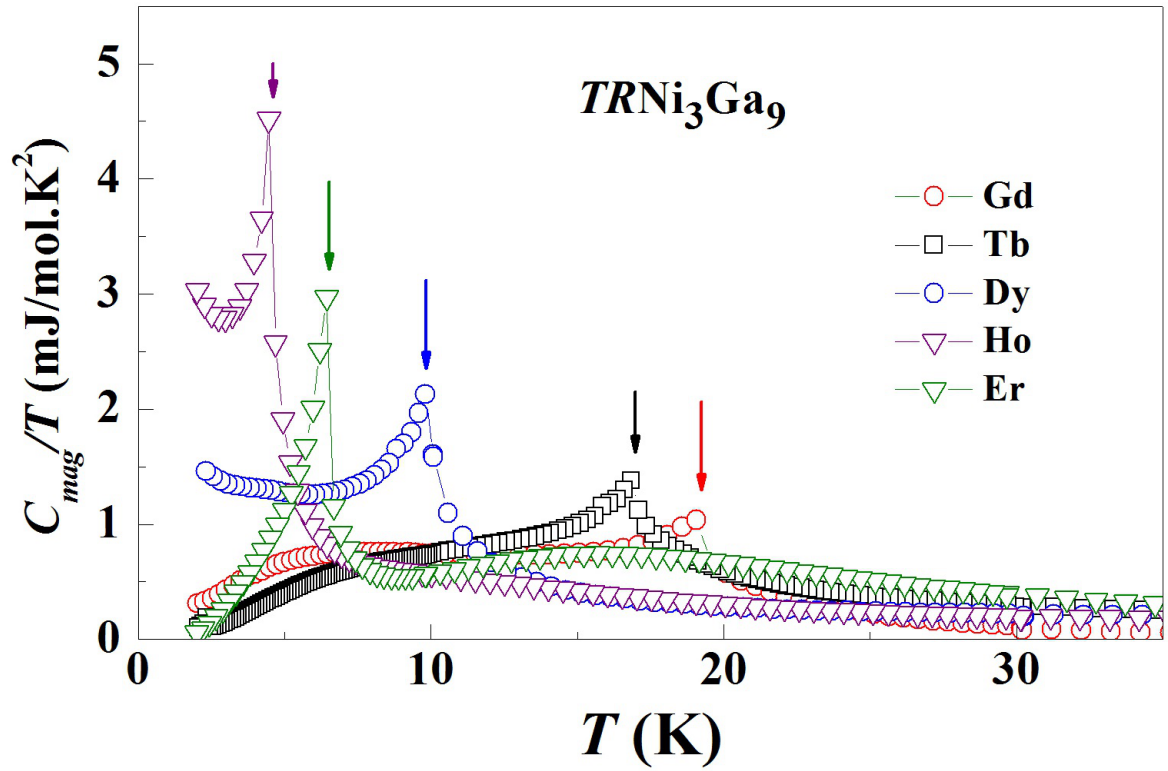


Figura 4.9: Contribuição magnética ao calor específico para a família de amostras $TRNi_3Ga_9$ ($TR = \text{Gd, Tb, Dy, Ho e Er.}$)

4.4 Resistividade

A figura 4.10 apresenta a resistividade elétrica em função da temperatura para todas as amostras do sistema $TRNi_3Ga_9$ ($TR = \text{Gd - Er, Lu}$) para a corrente aplicado ao longo do plano ab e $H = 0$. No detalhe é mostrado a região de baixas temperaturas evidenciando o "kink" relacionado à diminuição na resistividade pelo ordenamento dos momentos magnéticos em $T < T_N$. Em altas temperaturas todos os compostos apresentaram comportamento do tipo metálico. A razão da resistividade residual (RRR), $\rho(300K)/\rho(2K)$, foram: 77, 55, 34, 14, 18, 1.8 para Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Lu, respectivamente.

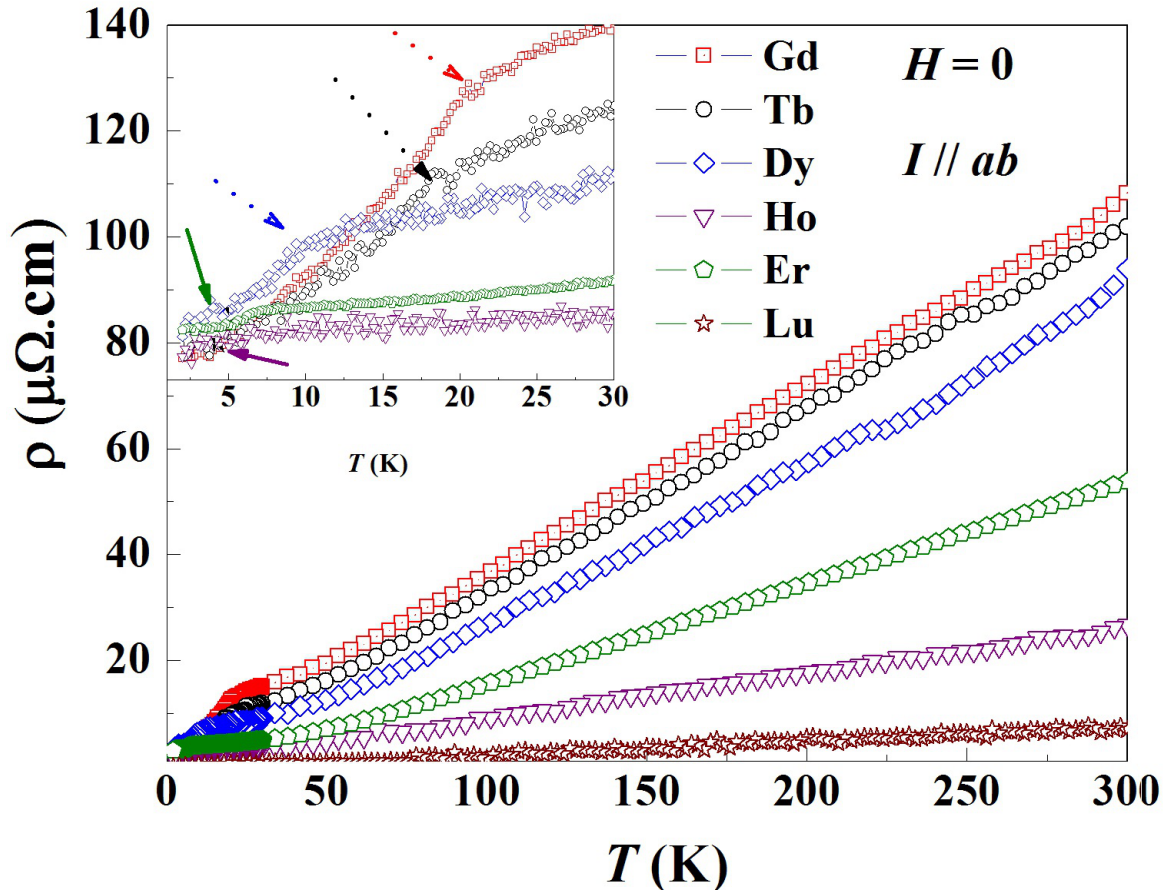


Figura 4.10: Resistividade em função da temperatura com corrente aplicada ao longo do plano ab para o sistema $TRNi_3Ga_9$, ($TR = \text{Gd} - \text{Er}, \text{Lu}$). No detalhe do gráfico pode ser visto a região de baixas T evidenciando a transição magnética.

4.5 Análise e Discussão dos Resultados

Em compostos intermetálicos à base de terras raras, as propriedades magnéticas obtidas experimentalmente podem ser interpretadas em termos de efeitos de campo elétrico cristalino e interações magnéticas. A interação magnética leva o sistema a estados ordenados apresentando uma temperatura de transição e os efeitos de campo elétrico cristalino são responsáveis pelas anisotropias definindo a orientação dos *spins* no estado ordenado. Portanto, para analisarmos as propriedades magnéticas na família de compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) é importante entender as interações magnéticas e os efeitos de CEF que esses compostos podem apresentar.

Nas figuras 4.4 e 4.7 claramente podemos observar um comportamento anisotrópico nas curvas em função da direção de aplicação do campo magnético. Esse comportamento possivelmente está relacionado a efeitos de campo elétrico cristalino. Na teoria de campo

molecular de Weiss, em que efeitos de CEF não são levados em consideração, é esperado que tanto a T_N como a temperatura paramagnética Θ_{CW} fossem proporcionais ao chamado fator de De Gennes (dG), $(g_J - 1)^2 J(J+1)$, em que g_J é o fator de Landé e J é o multiplete do estado fundamental para os íons terras raras [61].

Nesse sentido, a figura 4.11 (a) e (b) mostra a evolução da temperatura de transição magnética, T_N , e da temperatura de Curie-Weiss, Θ_{CW} , normalizadas para os valores obtidos experimentalmente para a amostra com gadolínio, em função do íons terra rara. As linhas sólidas em preto representam o fator de de Gennes para o multiplete J de cada terra rara em específico. Tanto a T_N quanto o termo Θ_{CW} não seguem o escalonamento de dG . Na análise de campo médio o escalonamento de De Gennes não leva em consideração efeitos de campo cristalino e/ou características anisotrópicas do parâmetro de troca efetivo. Portanto, o fato desses parâmetros não escalonarem com o fator de de Gennes é uma forte evidência de que efeitos de campo cristalino estão presentes nessa família de compostos.

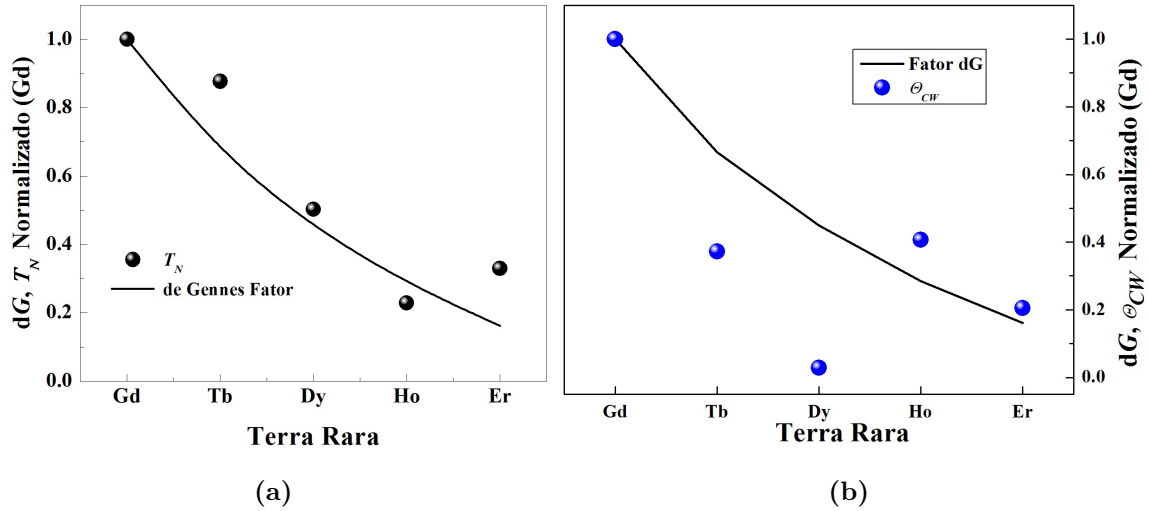


Figura 4.11: T_N , Θ_{CW} em função dos terras raras para a série de compostos $TRNi_3Ga_9$, normalizados para os valores obtidos para o composto $GdNi_3Ga_9$. Os valores de Θ_{CW} foram obtidos a partir do ajuste de Curie-Weiss nas medidas de susceptibilidade em forma de pó. A linha sólida preta nos dois painéis representa o fator de De Gennes, $(g_J - 1)^2 J(J+1)$, em que g_J é o fator de Landé e J é o multiplete do estado fundamental para o respectivo terra rara.

A quebra no escalonamento de dG se torna mais evidente quando analisamos o termo Θ_{CW} , obtido através dos ajustes de Curie-Weiss nas medidas da susceptibilidade magnética realizadas no pó dos cristais triturados (ver figura 4.6). O intervalo de temperatura em que os ajustes da lei de Curie-Weiss foram realizados foi para $T > 100$ K. Esse intervalo de temperatura, como será visto a seguir, é da ordem da energia de separação

do multiplete de estado fundamental, J , pelo campo cristalino, portanto a quebra do escalonamento de *de Gennes* é uma evidência dos efeitos de CEF influenciando em ambos T_N e Θ_{CW} nas amostras estudadas nesse trabalho. Para ajustes nas curvas de $\chi^{-1}(T)$ realizados em intervalos de $T \gg T_N$ poderíamos esperar que o termo Θ_{CW} escalonasse como o fator de dG já que nesse intervalo de temperatura poderia está muito acima da energia de separação dos níveis de campo cristalino.

De fato, tanto o caráter anisotrópico nas curvas de MxH e $\chi(T)$ como o não seguimento do escalonamento de *de Gennes* para T_N e Θ_{CW} são indicativos de que as propriedades magnéticas são fortemente influenciadas pelos efeito de CEF. Com o objetivo de analisar esses efeitos, as curvas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura e a contribuição magnética ao calor específico foram simuladas considerando um modelo de *spin*, "*spin model*".

Esse modelo foi desenvolvido pelo pesquisador Dr. Daniel Julio Garcia do *Consejo Nacional de Investigaciones Cientcas y Tecnicas (CONICET) e Centro Atomico Bariloche, S.C. de Bariloche, Rio Negro, Argentina* publicado na referência [62]. O modelo pode fornecer informações como, por exemplo, o parâmetro de troca, interações quadrupolares e os termos de campo elétrico cristalino. Nesse sentido, esse conjunto de dados extraídos da simulação simultânea das medidas de magnetização e calor específico possibilita a construção do esquema de níveis de energia relativo a divisão do multiplete do estado fundamental e as respectivas funções de ondas para as amostras crescidas com $TR = \text{Tb, Dy, Ho, Er}$.

O modelo considera a hamiltoniana:

$$H = H_{CEF} + \sum_{i,k} J_{i,k} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_k + \sum_{i,k} K_{i,k} O_{2,i}^0 O_{2,k}^0 - g\mu_B \vec{H}_0 \cdot \sum_i \vec{J}_i \quad (4.1)$$

O primeiro termo da equação 4.1 representa a hamiltoniana de campo cristalino e pode ser definida como:

$$H_{CEF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m(J), \quad (4.2)$$

Em que O_n^m são os operadores equivalentes de Steven's e B_n^m caracteriza os parâmetros de campo cristalino sendo que esses dois termos são dependentes da simetria do composto. O segundo termo está relacionado com às interações magnéticas entre os íons de terras raras. O terceiro é relacionado com à interação quadrupolar magnética entre os momentos

magnéticos J_i e J_k (essa interação pode ser originada do acoplamento magneto-elástico [63]). O último termo representa a energia Zeemann de um momento magnético submetido a um campo magnético aplicado de magnitude H_0 .

O sistema $TRNi_3Ga_9$ ($TR = \text{Gd-Er, Lu}$), como já descrito anteriormente, possui simetria global trigonal, pertencente ao grupo espacial $R32$. Os íons de terras raras possuem simetria pontual $C3v$. Para essa simetria pontual, os termos da hamiltoniana de campo cristalino são: B_2^0 , B_4^0 , B_4^3 , B_6^0 , B_6^3 e B_6^6 [65–67]. O procedimento utilizado foi ajustar simultaneamente as medidas de magnetização em função do campo e da temperatura e a contribuição magnética ao calor específico a campo nulo. Para iniciar o processo de simulação o conjunto de parâmetros J 's (troca), B 's (CEF) e K 's (quadrupolar) são inseridos no aquivo de entrada como valor inicial. O valores iniciais do termos J 's e B 's foram obtidos através do modelo de campo médio [75]:

$$\Theta_{CW} \propto \frac{1}{3}J(J+1)j_{exc} + \frac{2}{5}(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})B_2^0 \quad (4.3)$$

É importante falar que o parâmetro de troca foi estimado considerando o termo B_2^0 sendo nulo. Em seguida o termo B_2^0 foi extimado usando o valor de J encontrado anteriormente. As figuras 4.12, 4.13 e 4.14 mostram os dados experimentais de susceptibilidade magnética, magnetização em função do campo e a contribuição magnética do calor específico, respectivamente, e os ajustes realizados com o modelo de *spin* descrito anteriormente. Como pode ser observado, há uma boa concordância entre os dados experimentais e os obtidos da simulação.

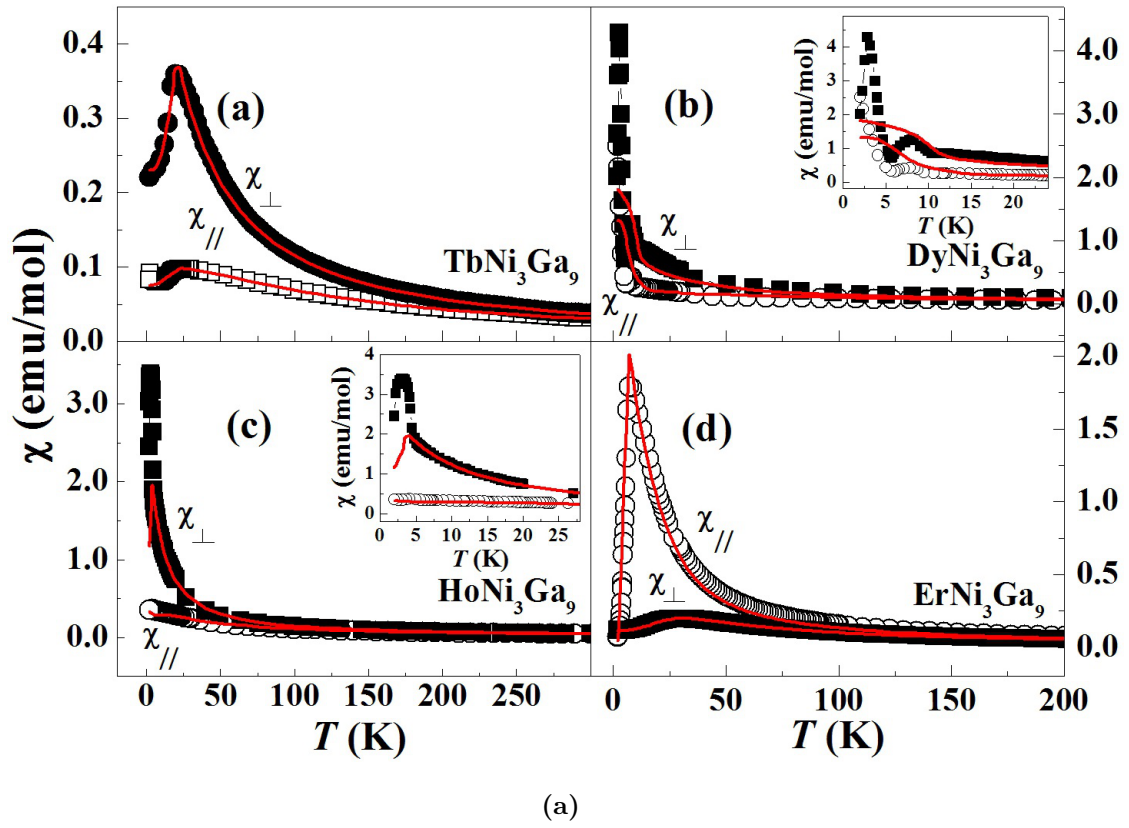
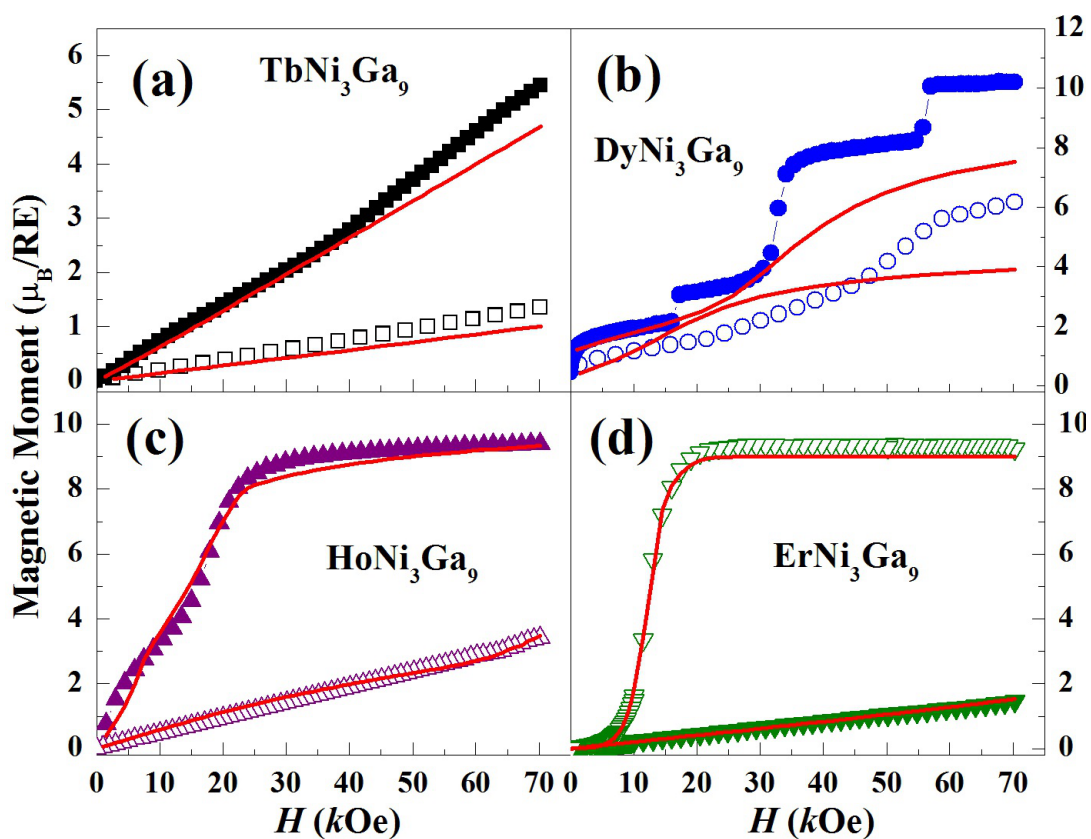
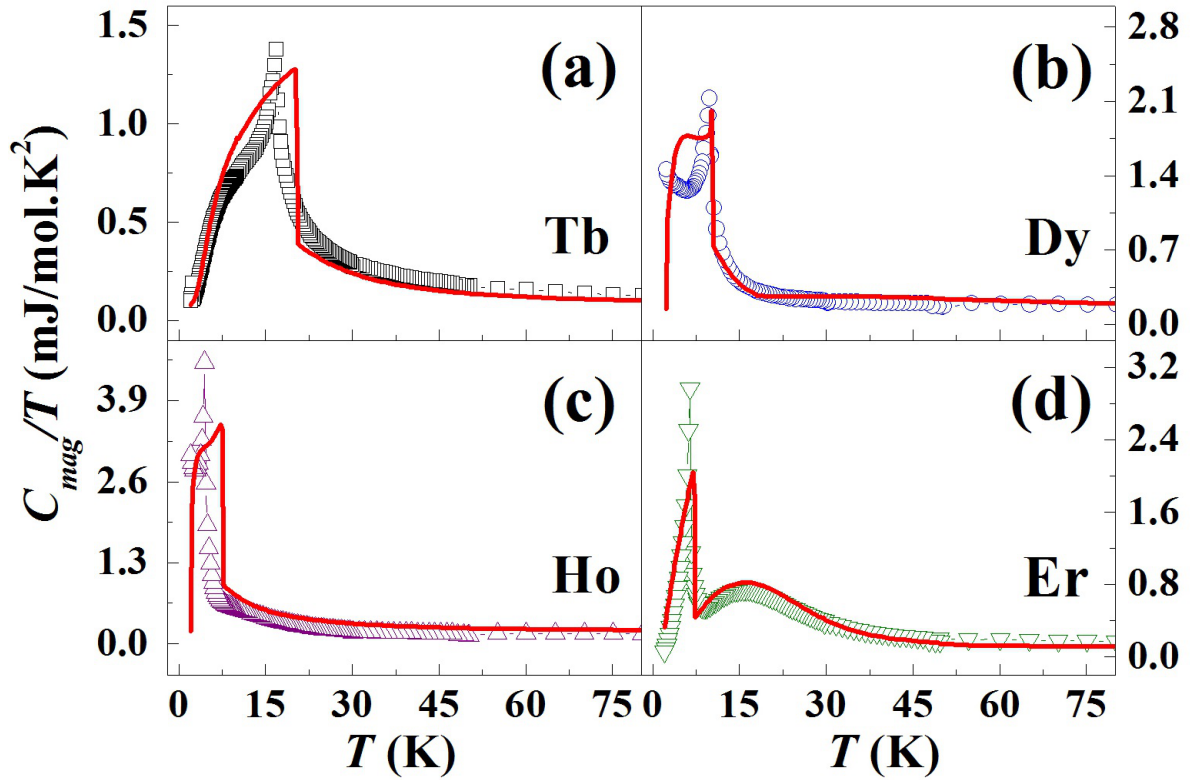


Figura 4.12: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao plano ab para o sistema $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho, Er$). As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes dos dados experimentais obtidos com o modelo descrito no texto.



(a)

Figura 4.13: Magnetização em função do campo magnético em $T = 2$ K para as amostras do sistema $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho, Er$). Os símbolos cheios são para o campo aplicado no plano ab e os símbolos cheios é para o campo aplicado ao longo da direção c . As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes dos dados experimentais obtidos com o modelo descrito no texto.



(a)

Figura 4.14: Contribuição magnética para o calor específico em função da temperatura, a campo nulo, para a família de amostras $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho, Er$). As linhas sólidas em vermelho novamente representam os ajustes dos dados experimentais obtidos com o modelo descrito no texto.

A tabela 4.3 mostra os dados obtidos dos ajustes para $TR = Tb, Dy, Ho$ e Er . Para o composto com Gd , em primeira aproximação, as interações de CEF podem ser desconsideradas. Nesse caso o parâmetro de troca foi estimado a partir da temperatura paramagnética de Curie obtida do ajuste da medida do pó [75]. O parâmetro de troca obtido para $TR = Gd$ foi de 3.6 K, sendo praticamente o triplo do valor para a amostra com Tb que possui o maior valor entre os outros terras raras (Dy, Ho e Er).

Com relação aos compostos crescidos com Tb, Dy, Ho e Er observa-se uma sistemática diminuição no valor do parâmetro de troca tanto entre os primeiros vizinhos J_1 quanto entre os segundos vizinhos J_2 . Além do mais, também observamos uma diminuição no valor de J_2 com relação a J_1 que pode está relacionado ao aumento da distância entre os sítios magnéticos. Dos valores obtidos para todas as amostras, conclui-se que a interação magnética entre os primeiros vizinhos é AFM e FM com relação aos segundo vizinhos. A figura 4.15 (a) e (b) mostra a célula unitária e a configuração dos acoplamentos entre os

momento magnético da estrutura.

A distância entre os íons terras raras é de aproximadamente 9 Å, ao longo da direção c . Já para o plano ab a distância entre os íons terras raras situados no plano é de 4 Å para os primeiros vizinhos e 7 Å para os segundos vizinhos. Devido a isso o acoplamento magnético entre os planos ao longo da direção c foi desprezado. Os planos de terras raras hexagonais são divididos em duas subredes de sítios A e B. Considerando essa aproximação, o acoplamento AFM é limitado a j_1 que acopla em ambas as subredes A e B e j_2 que acopla os *spins* da mesma subrede como pode ser visualizado na figura 4.15 (b).

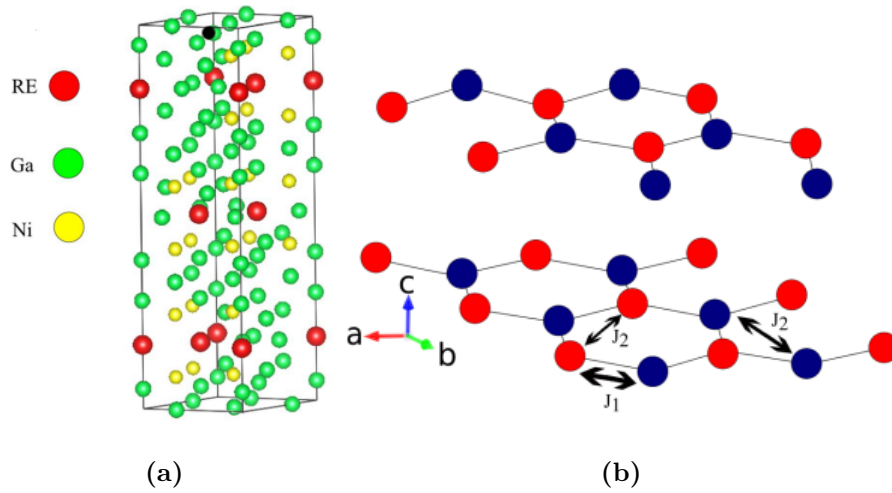


Figura 4.15: Em (a) célula unitária do sistema $TRNi_3Ga_9$. Em (b) são mostradas as interações magnéticas. Nesse caso, j_1 é a troca entre os primeiros vizinhos ($z = 3$) e j_2 entre os segundo vizinhos ($z = 6$).

O gráfico da figura 4.16 mostra os parâmetros de troca, J_1 , obtidos dos ajustes das curvas experimentais pelo modelo de *spin* e o valor de J_{ex} estimados considerando a temperatura paramagnética de Curie através da equação 4.4. Nesse caso, o parâmetro de troca anisotrópica foi estimado usando as medidas de susceptibilidade no plano ab .

$$\Theta_{ab} \propto \frac{1}{3} J(J+1) j_{exc} \quad (4.4)$$

Um claro desvio de j_1 pode ser observado com relação ao fator de De Gennes. Isso ocorreu provavelmente porque o escalonamento de de Gennes não leva em conta os fatores anisotrópicos, tanto da interação de troca como dos efeitos de campo cristalino.

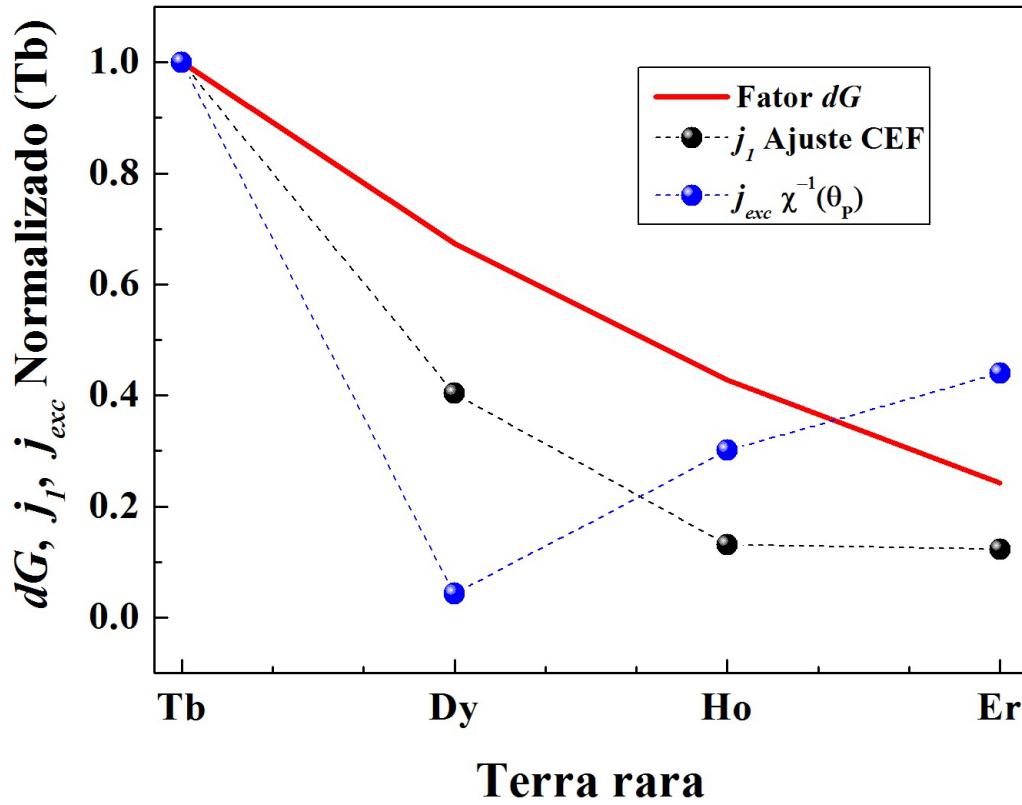


Figura 4.16: Parâmetros de troca em função do íon terra rara. j_I (círculos pretos) foi obtido através dos ajustes dos dados macroscópicos pelo modelo de campo médio, discutido no texto, que leva em consideração efeitos de CEF. j_{exc} (círculos vermelhos) foram obtidos considerando os valores de Θ_{CW}/ab . As linhas pontilhadas representam apenas um guia para os olhos. A linha sólida em vermelho representa o fator de De Gennes. Todos os dados são normalizados para os valores obtido para o íon de Tb^{3+} .

Os ajustes das curvas de magnetização e calor específico, considerando a hamiltoniana de campo cristalino para a referida simetria, possibilitou a extração dos termos de CEF, B_n^m , que são mostrados na tabela 4.3. Para os terras raras Tb, Dy e Ho o valor do termo dominante na hamiltoniana da equação 4.2, B_2^0 , tem valor positivo. Por outro lado, para a amostra com Er obtém-se $B_2^0 < 0$. A mudança do sinal de B_2^0 é consistente com a mudança do eixo de fácil magnetização ao longo da série, que nesse caso é na direção c para Er e no plano ab para Tb, Dy e Ho. Essa mudança do eixo de fácil magnetização pode ser relacionado com a mudança no sinal do termo dominante de H_{CEF} . Esse padrão também foi observado em inúmeras séries de compostos com terras raras em diferentes simetrias e com diferentes ordenamentos magnéticos [58, 68–72].

No modelo de carga pontual os parâmetros de campo cristalino podem ser expressos pela relação de Hutchings [74], $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$, em que θ_n ($n = 2, 4, 6$) são os fatores

de Stevens onde $\theta_2 = \alpha_j, \theta_4 = \beta_j, \theta_6 = \gamma_j$. $\langle r^n \rangle$ são os valores esperados para a função radial dos íons 4f. O termo A_n^m é um fator numérico que depende do entorno cristalino, nesse caso pode-se considerar que ele seja constante ao longo da série já que o arranjo de cargas é o mesmo para todos os membros da família. Portanto, pode-se estimar o valor do termo B_2^0 a partir da seguinte equação:

$$B_2^0 = A_2^0 \langle r^2 \rangle \alpha_j, \quad (4.5)$$

Os valores de α_j e $\langle r^n \rangle$ podem ser encontrados nas referências [73, 74]. A figura 4.17 mostra o termo B_2^0 obtido da relação de Hutchings (equação 4.5) e o valor obtido do ajuste do modelo de *spin* todos normalizados para os valores dos compostos com Tb. Uma clara diminuição do valor do referido termo é observado ao longo da série sendo menor do que zero para o composto com Érbio. O bom acordo entre esses valores é um indicativo de que a simetria e a distância entre as cargas pontuais vizinhas ao sítio dos íons magnético permanecem praticamente constante ao longo da série. É importante notar que a variação do sinal do termo B_2^0 é acompanhada pela mudança no eixo de fácil magnetização observado nas medidas de $\chi(T)$ e $M(H)$ o que sugere que a anisotropia observada nesses compostos é principalmente determinada pelos efeitos de CEC.

Tabela 4.3: Parâmetros extraídos dos melhores ajustes dos dados macroscópicos pelo modelo de campo médio descrito no texto. Todos os valores estão em Kelvin.

	B_2^0	B_4^0	B_4^3	B_6^0	B_6^3	B_6^6	$z_1 K_1$	$z_2 K_2$	$z_1 j_1$	$z_2 j_2$
Tb	1.10	1.0×10^{-5}	-2.4	1.0×10^{-5}	1.5×10^{-3}	-6.4×10^{-5}	2.3×10^{-3}	2.2×10^{-3}	0.57	-0.14
Dy	0.77	3.6×10^{-4}	2.3×10^{-2}	1.9×10^{-5}	1.3×10^{-4}	-7.3×10^{-4}	1.4×10^{-2}	0.0	0.23	-0.014
Ho	0.36	-1.5×10^{-3}	0.00	-1.3×10^{-5}	0.00	-8.5×10^{-5}	0.0	0.0	0.075	-0.002
Er	-0.35	2.0×10^{-4}	8.6×10^{-3}	-4.2×10^{-6}	-4.0×10^{-5}	4.2×10^{-7}	-5.2×10^{-3}	3.6×10^{-3}	0.07	-10^{-4}

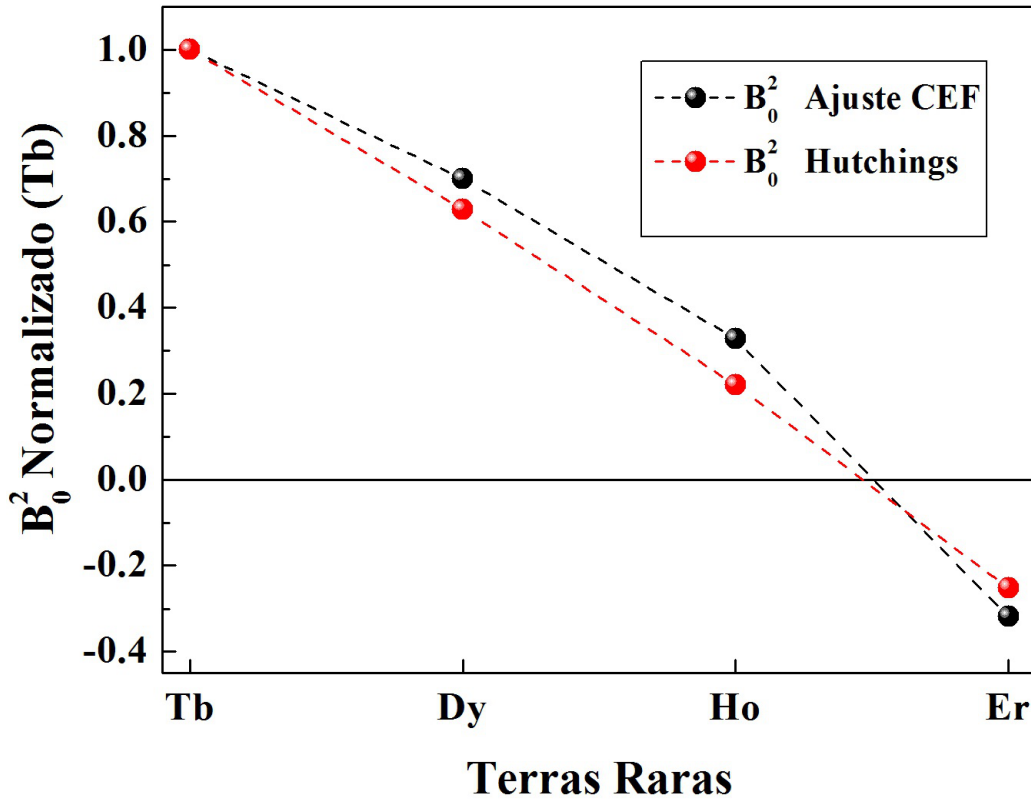


Figura 4.17: Termo B_2^0 obtido a partir de 1) Dos ajustes dos dados macroscópicos pelo modelo de campo médio descrito no texto (círculos pretos). 2) Obtido pelo valor esperado pela relação de Hutchings dado pela equação 4.5. Todos os dados são normalizados para os valores obtidos para o íon de Tb^{3+} . As linhas pontilhadas são apenas guia para os olhos.

Para o processo de minimização também foi levado em consideração o acoplamento quadrupolar K_i entre os momentos magnéticos, sendo representado pela terceira parte da equação 4.1. No nível de aproximação utilizado os termos de quadrupolo atuam como um termo efetivo adicional de campo cristalino da forma $\Delta B_2^0 \propto K_i \langle O_2^0 \rangle$, em que O_2^0 é o operador equivalente de Stevens de segunda ordem. Para todas as terras raras a interação quadrupolar tenta alinhar os momentos magnéticos na direção do eixo z , portanto $\Delta B_2^0 < 0$.

Para o composto $TbNi_3Ga_9$ os *spins* são alinhados no plano ab e a contribuição quadrupolar estimada foi em 2.3 mK. A contribuição máxima considerando $\langle O_2^0 \rangle = -42$, dessa forma o máximo valor de $\Delta B_2^0 \sim -0.1K$, valor bem menor do que o $B_2^0 = 1.10$ K. Para os íons de Er os *spins* se alinham paralelo à direção c , assim $\langle O_2^0 \rangle > 0$ e o valor obtido da contribuição quadrupolar foi de -5.2 mK < 0 , portanto, $\Delta B_2^0 < 0$. Dessa forma, a interação quadrupolar reforça o efeito de campo cristalino. Para o composto com Dy a contribuição quadrupolar foi de 14 mK. O mais baixo valor de $\langle O_2^0 \rangle$ é -63 ($J = 1/2$) o que

nos fornece $\Delta B_2^0 \sim -0.88K$. Para esse caso a interação quadrupolar poderia modificar o sinal de $B_2^0 = 0.77 K$. Porém, o máximo valor de $\langle O_2^0 \rangle$ em nossos cálculos foi de -34 que não é suficiente para modificar o sinal do termo B_2^0 .

O valor zero de K_1 para o Ho pode ser explicado se considerando a relação entre o parâmetro B_n^m com os coeficientes de CEC A_n^m que são praticamente independente dos íons terras raras em um mesmo arranjo cristalino, $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$. O mesmo acontece para o raio médio, $\langle r^n \rangle$, da camada 4f. Em geral, o valor $\langle r^n \rangle$ depende da matriz onde o íon magnético está localizado, se é um ambiente metálico ou isolante [76, 77]. Porém, para um mesmo entorno cristalino as variações são pequenas para diferentes terras raras. Nesse caso, para diferentes terras raras a perturbação sofrida na rede devem ser da mesma ordem. Portanto, a razão $\frac{B_2^0}{\theta_2}$ não dependeria de um íon terra em específico. Dessa forma, pode-se inferir o valor de ΔB_2^0 para o $HoNi_3Ga_9$ a partir do valor obtido para o composto com Tb: $\frac{\Delta B_2^0}{\theta_2^0}(Tb) \sim \frac{\Delta B_2^0}{\theta_2^0}(Ho) \propto \frac{K_1 \langle O_2^0 \rangle}{\theta_2^0}(Ho)$. Para o Ho e o Tb os momentos magnéticos ordenam no plano ab . A maior contribuição, $\langle O_2^0 \rangle = -J(J+1) = -72$, que dá o valor de $\Delta B_2^0 \sim 0.3mK$. Este resultado é uma ordem de grandeza menor que os valores obtidos para as demais terras raras e portanto podendo ser desprezados nos nossos ajustes.

Uma particularidade desse modelo é a possibilidade de extrairmos informações sobre as funções de onda com relação a divisão dos níveis de energia. O esquema de níveis de campo cristalino obtidos da divisão do multipletto J para os respectivas terras raras pode ser visto na figura 4.18. Na tabela 4.5 os níveis de energia e as funções de onda são mostrados. O esquema de níveis do Tb é composto por 4 dubletos e 5 singletos com uma divisão total de 231 K. Para TR = Dy e Er o esquema de níveis é formado por 8 dubletos com uma divisão energética total de 198 K e 69 K, respectivamente. Para o íon de Ho o esquema de níveis de CEC é construído por 5 singletos e 6 dubletos com a divisão total de 109 K.

É importante ressaltar que, para o composto com térbio, a magnetização em função do campo (figura 4.13) não satura para $T = 2 K$ e campo aplicado até 7 T. Esse fato é consistente com o esquema de níveis estimado. Por outro lado, para as amostras com Er e Ho foi observado que para o campo aplicado na direção de fácil magnetização a curva satura alcançando o valor esperado pela relação gJ . Para esses dois íons o esquema de níveis foram os mais baixos com relação aos outros terras raras como pode ser visto na figura 4.18. Esse fato é consistente com a ideia de que a energia Zeeman, para $T = 2 K$, mistura as funções de onda desses íons propiciando a saturação como observado experimentalmente.

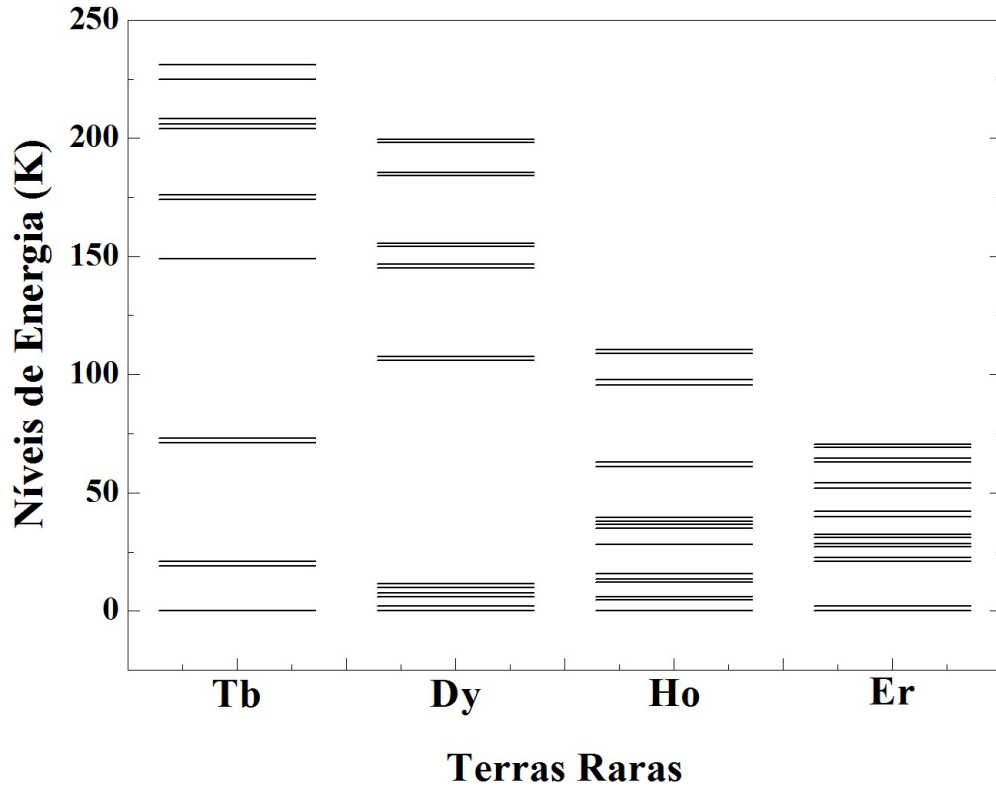


Figura 4.18: Divisão do mutiplete do estado fundamental devido a efeitos de campo cristalino para o sistema $TRNi_3Ga_9$. O esquema de níveis foi estimado considerando o conjunto de dados apresentados na tabela 4.3.

É importante notar que os termos de CEC e todas as constantes de troca obtidos dos ajustes simulam os padrões dos dados experimentais, o que significa que as propriedades magnéticas ao longo da série é bem explicada pelo modelo utilizado. No entanto, os parâmetros de CEC obtidos dos ajustes dos dados macroscópicos podem não ser totalmente preciso e únicos. Experimentos para determinação direta do esquema de CEC, tais como espalhamento inelástico de neutrões e absorção de raios X seriam extremamente importantes [78–80]. Todavia, qualitativamente, a tendência de evolução das constantes de troca e dos efeitos de CEF ao longo da série estudada são totalmente descritos pelo modelo utilizado. Por exemplo, o termo dominante de CEC, B_2^0 , muda de sinal, positivo de para negativo de acordo com a mudança no eixo de fácil magnetização, que é na direção c para $TR = Er$ e no plano ab para Tb, Dy e Ho. Além disso, a existência da competição antiferromagnética (j_1) e ferromagnética (j_2) pode ser relacionado ao complexo comportamento magnético em baixas temperaturas observada nesses compostos que apresentaram transições induzidas por campo.

A mudança no sinal do parâmetro de campo cristalino, B_2^0 , acompanhado da mudança

no eixo de fácil magnetização de fato tem sido observado em muitas famílias de compostos com terras raras. Alguns exemplos podem ser visto na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Termo de campo cristalino, B_2^0 , ao longo de algumas famílias de terras raras. O eixo de fácil magnetização ao longo dessas séries de compostos também é colocada na tabela.

Sistema	R_2CoGa_8	$RRhIn_5$	RR_4B_4	RNi_2B_2C	RNi_3Ga_9
	B_0^2 (K)	B_0^2 (K)	B_0^2 (K)	B_0^2 (K)	B_0^2 (K)
Tb	-1.61	-1.42	-3.6	1.54	1.1
Dy (K)	-0.7	-1	-1.85	1.42	0.77
Ho (K)	-0.22	-0.33	-0.49	0.39	0.36
Er (K)	0.089	0.25	0.53	-0.022	-0.35
Eixo Fácil	//c (Er //ab)	//c (Er //ab)	//c (Er //ab)	//ab (Er //c)	//ab (Er //c)
Ref.	[69]	[72]	[70, 75]	[71]	[81]

Um padrão observado na nossa análise ao longo da família de compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho, Er$) é a diminuição sistemática de todos os valores dos dados obtidos dos nossos ajustes. B_2^0 , j_1 , j_2 e a energia de divisão total do esquema de CEC diminuem sistematicamente com o aumento do número atômico da terra rara. Essa tendência pode estar relacionada à mudança sistemática da razão entre os parâmetros de rede c/a . Essa ideia seria consistente com os valores observados neste trabalho em que um aumento da razão c/a é observado, saindo de 3.7854 no $TbNi_3Ga_9$ para 3.7872 para a amostra com Er.

Tabela 4.5: Autovalores e autofunções (ϕ_i) da divisão do multipletto do estado fundamental devido aos efeitos de CEC para os íons de Ho^{3+} ($J = 8$), Er^{3+} , Dy^{3+} ($J = 15/2$), Tb^{3+} ($J = 6$) no sistema TRNi_3Ga_9 .

$E_i(\text{K})$	ϕ_i
Tb³⁺	
0.0	$0.026 -6\rangle - 0.375 -3\rangle + 0.847 0\rangle + 0.375 3\rangle + 0.026 6\rangle$
21.0	$\mp 0.160 \mp 5\rangle + 0.292 \mp 2\rangle + \mp 0.804 \pm 1\rangle - 0.493 \pm 4\rangle$
74.5	$\pm 0.250 \mp 4\rangle - 0.220 \mp 1\rangle + \pm 0.661 \pm 2\rangle + 0.672 \pm 5\rangle$
149.7	$0.129 -6\rangle - 0.695 -3\rangle - 0.695 3\rangle - 0.129 6\rangle$
176.6	$-0.372 \mp 4\rangle + \mp 0.144 \mp 1\rangle - 0.607 \pm 2\rangle + \pm 0.688 \pm 5\rangle$
206.2	$0.223 \mp 5\rangle + \pm 0.331 \mp 2\rangle + 0.534 \pm 1\rangle + \mp 0.746 \pm 4\rangle$
208.4	$-0.417 -6\rangle + 0.476 -3\rangle + 0.446 0\rangle - 0.476 3\rangle - 0.417 6\rangle$
225.7	$0.695 -6\rangle + 0.129 -3\rangle + 0.129 3\rangle - 0.695 6\rangle$
231.6	$0.570 -6\rangle + 0.365 -3\rangle + 0.288 0\rangle - 0.365 3\rangle + 0.570 6\rangle$
Dy³⁺	
0.0	$-0.31 \mp 13/2\rangle + \mp 0.06 \mp 7/2\rangle - 0.82 \mp 1/2\rangle + \pm 0.03 \pm 5/2\rangle - 0.47 \pm 11/2\rangle$
6.9	$\pm 0.06 \mp 15/2\rangle - 0.15 \mp 9/2\rangle + \pm 0.74 \mp 3/2\rangle - 0.31 \pm 3/2\rangle + \pm 0.57 \pm 9/2\rangle - 0.10 \pm 15/2\rangle$
10.0	$-0.12 \mp 11/2\rangle + \mp 0.73 \mp 5/2\rangle - 0.01 \pm 1/2\rangle + \mp 0.66 \pm 7/2\rangle + 0.14 \pm 13/2\rangle$
106.9	$0.53 \mp 11/2\rangle + \mp 0.21 \mp 5/2\rangle + 0.01 \pm 1/2\rangle + \mp 0.05 \pm 7/2\rangle - 0.82 \pm 13/2\rangle$
145.0	$-0.39 \mp 13/2\rangle + \mp 0.27 \mp 7/2\rangle + 0.55 \mp 1/2\rangle + \pm 0.21 \pm 5/2\rangle - 0.66 \pm 11/2\rangle$
154.1	$-0.18 \mp 15/2\rangle + \pm 0.19 \mp 9/2\rangle - 0.53 \mp 3/2\rangle + \mp 0.01 \pm 3/2\rangle + 0.68 \pm 9/2\rangle + \mp 0.43 \pm 15/2\rangle$
184.2	$0.21 \mp 11/2\rangle + \mp 0.62 \mp 5/2\rangle - 0.14 \pm 1/2\rangle + \pm 0.70 \pm 7/2\rangle + 0.25 \pm 13/2\rangle$
198.3	$\pm 0.03 \mp 15/2\rangle + 0.17 \mp 9/2\rangle + \mp 0.20 \mp 3/2\rangle - 0.19 \pm 3/2\rangle + \pm 0.35 \pm 9/2\rangle + 0.88 \pm 15/2\rangle$
Ho³⁺	
0.0	$0.707 -3\rangle + 0.707 3\rangle$
4.5	$0.49 \mp 4\rangle + 0.87 \pm 2\rangle + 0.07 \pm 8\rangle$
12.3	$0.24 \mp 5\rangle + 0.97 \pm 1\rangle + 0.06 \pm 7\rangle$
15.6	$0.11 -6\rangle + 0.99 0\rangle + 0.11 6\rangle$
28.2	$0.707 -3\rangle + 0.707 3\rangle$
35.2	$0.73 \mp 4\rangle + \mp 0.36 \pm 2\rangle + \mp 0.58 \pm 8\rangle$
38.0	$0.48 \mp 4\rangle + \mp 0.34 \pm 2\rangle + 0.81 \pm 8\rangle$
61.6	$0.03 \mp 7\rangle + 0.24 \mp 1\rangle + 0.97 \pm 5\rangle$
95.6	$0.707 -6\rangle + 0.707 6\rangle$
97.6	$0.70 -6\rangle + 0.15 0\rangle + 0.70 6\rangle$
109.7	$0.01 \mp 5\rangle + 0.06 \pm 1\rangle + 0.998 \pm 7\rangle$
Er³⁺	
0.0	$ \pm 15/2\rangle$
20.8	$\mp 0.02 \pm 1/2\rangle + 0.13 \pm 7/2\rangle + \mp 0.99 \pm 13/2\rangle$
26.8	$\pm 0.02 \mp 1/2\rangle - 0.22 \pm 5/2\rangle + \pm 0.98 \pm 11/2\rangle$
31.6	$\mp 0.23 \pm 3/2\rangle + 0.97 \pm 9/2\rangle$
40.2	$-0.03 \mp 11/2\rangle + \pm 0.07 \mp 5/2\rangle + 0.24 \pm 1/2\rangle + \mp 0.96 \pm 7/2\rangle - 0.13 \pm 13/2\rangle$
52.2	$\pm 0.01 \mp 13/2\rangle - 0.12 \mp 7/2\rangle + \pm 0.19 \mp 1/2\rangle - 0.95 \pm 5/2\rangle + \mp 0.22 \pm 11/2\rangle$
62.9	$\mp 0.97 \pm 3/2\rangle - 0.23 \pm 9/2\rangle$
69.3	$0.03 \mp 11/2\rangle + \mp 0.21 \mp 5/2\rangle + 0.95 \pm 1/2\rangle + \pm 0.22 \pm 7/2\rangle + 0.01 \pm 13/2\rangle$

5 Conclusões

Monocristais da família $(TR)Ni_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, e Lu$) foram sintetizados pela técnica de fluxo metálico. As medidas de difração de raios X confirmaram a formação das fases desejadas com estrutura trigonal do tipo $ErNi_3Al_9$. A simulação dos padrões de difração permitiu a determinação dos parâmetros de rede os quais diminuíram sistematicamente indo do Gd para o Lu como esperado pela contração lantanídea. Os resultados de magnetização em função do campo e da temperatura, resistividade elétrica e calor específico foram utilizadas para explorar as propriedades físicas dos compostos. Com exceção para $TR = Lu$, todos os compostos apresentaram ordenamento magnético para temperaturas menores do que 20 K. Das curvas de magnetização observamos que para $TR = Tb, Dy$ e Ho os momentos magnéticos estão alinhados ao longo do plano ab , por outro lado $TR = Er$ o eixo de fácil magnetização estar situado na direção c . Esse fato é relacionado à mudança no sinal do termo dominante na hamiltoniana de campo cristalino, B_2^0 , sendo negativo para a amostra com Er e positivo para as demais terras raras.

O escalonamento de *De Gennes* não é seguido para as amostras $(Tb, Dy, Ho, Er)Ni_3Ga_9$ devido a efeitos do campo elétrico cristalino. Para o composto $DyNi_3Ga_9$ foi observado duas transições magnéticas em $T = 8$ K e 2.8 K. A segunda transição ($T = 2.8$ K) pode está relacionada a processos de reorientação de *spin* no estado magneticamente ordenado. As isotermas ($T = 2$ K) magnéticas mostram comportamento linear quando $H \parallel c$ consistente com o ordenamento AFM. Porém, para $H \perp c$ foram observadas transições induzidas pelo campo magnético aplicado. Para o composto $DyNi_3Ga_9$, observamos três transições induzidas por campo com $H_1 = 1.6$ T, $H_2 = 2.93$ T e $H_3 = 5.46$ T.

Para as amostras crescidas com Tb, Dy, Ho, Er foi observado forte anisotropia nas curvas de magnetização o qual atribuímos a efeitos de campo cristalino. Baseado neste fato utilizou-se um modelo de *spin*, para ajustar as curvas de $\chi(T)$, $M(H)$ e C_{mag} simultaneamente, incluído efeitos do campo cristalino e interações magnéticas e quadrupolares na Hamiltoniana. Para o termo de campo cristalino, B_2^0 , observamos uma diminuição

sistemática no seu valor das amostras crescidas com Tb para a crescida com Er (sendo menor do que zero para a amostra com $ErNi_3Ga_9$). O parâmetro de troca extraído dos ajustes foi de 0.57, 0.23, 0.075 e 0.07 K para Tb, Dy, Ho e Er, respectivamente. Além disso, a divisão dos níveis de energia devido ao campo cristalino é contruído de 4 dubletos e 5 singletos para a amostra com térbio com uma divisão total de 231 K. Já para as amostras com Dy e Er os esquemas de níveis são formados por 8 dubletos com uma divisão de energia total de 198 K e 69 K respectivamente. Para o composto $HoNi_3Ga_9$ a divisão dos níveis de CEC foi de 109 K sendo formado por 6 dubletos e 5 singletos.

6 Perspectivas

- 1) Determinação da estrutura magnética, no estado ordenado, para o sistema $TRNi_3Ga_9$ de através medidas microscópicas.
- 2) Estudo dos efeitos de diluição magnética na família de compostos $TRNi_3Ga_9$.
- 3) Confeção e publicação de artigos científicos a partir dos resultados obtido neste trabalho.

7 Publicações

1) C. B. R. Jesus, E. C. Mendonça, **L.S. Silva**, W.S.D. Folly, C.T. Meneses, J.G.S. Duque; Weak ferromagnetic component on the bulk $ZnFe_2O_4$ compound; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 350 47-49; (2014).

2) Edielma C. Mendonça; Mayara A. Tenório; Samuel Mecena; Beijamin Zucolloto; **Leonardo Silva**; Cristiano Meneses; J.G.S. Duque; Intrinsic Dependence on the Magnetic Properties of $CoFe_2O_4$ Nanoparticles Prepared via Chemical Methods with Addition of Chelating Agents; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 395, 345-349 (2015).

3) **L.S. Silva** · E. B. Peixoto · S. G. Mercena · A. A. Coelho · C. T. Meneses · J. G. S. Duque; Magnetic Dilution Effects in the Intermetallic Compound $GdIn_3$; Journal of Superconductivity and Novel Magnetism; 29:423-426 (2016).

4) **L. S. Silva**, E.B. Peixoto, S.G. Mercena, A.A. Coelho, C.T. Meneses and J.G.S. Duque ; Physical properties of antiferromagnetic Single Crystal $GdIn_3$; Materials Letters, 175, 9-1,2 (2016).

5) M. P. Oliveira; **L. S. Silva**, S. G. Mercena, A. A. Coelho, C. T. Meneses and J. G. S. Duque; Partial Quenching of the Magnetic Moments in Polycrystalline $Co(Al_xCo_{1-x})_2O_4$ Samples ($0 < x < 0.35$); Journal of Superconductivity and Novel Magnetism; doi:10.1007/s10948-016-3834-2 (2016).

6) M. V. de Souza, J. A. da Silva, **L. S. Silva**, Effect of spin reorientation on magneto-caloric and transport properties of $NdAl_2$; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; 421, 184-188, (2017).

7) **L. S. Silva**, S. G. Mercena, D. J. Garcia, E. M. Bittar, C. B. R. Jesus, P. G. Pagliuso, R. Lora-Serrano, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque ; Crystal Field Effects on the Intermetallic $RENi_3Ga_9$ (RE = Tb, Dy, Ho and Er) Compounds. Physical Review B; 95, 134434, (2017).

8) Unconventional Magnetic Behavior observed in $GdIn(Ni_xCu_{1-x})_4$ ($0.0 < x < 1.0$)

Samples; S. G. Mercena, E. C. Mendonça, **L. S. Silva**, E. B. Peixoto, C. T. Meneses, J. G. S. Duque, 1, 2 C. B. R. Jesus and P. G. Pagliuso. A ser submetido.

9) Bottleneck effect observed via Electron Spin Resonance in the Intermetallic $GdNi_3Ga_9$ Compound; E. C. Mendonça, **L. S. Silva**, C. T. Meneses, C. B. R. Jesus, P. G. Pagliuso, R. Lora-Serrano, J. G. S. Duque. A ser submetido.

10) Analyses of $TmAl_2$ and $ErAl_2$ composite for use as an active magnetic regenerator close to liquid helium temperature; M.V. de Souza, J.A. da Silva, **L. S. Silva**; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 433, Pages 248-253, (2017).

Referências

- [1] G .R. Stewart; Heavy-fermions systems; Rev. Mod. Phys, vol. 56, No. 4, October (1984).
- [2] F. Steglich, J Arndt, O Stockert, S Friedemann, M Brando, C Klingner, C Krellner, C Geibel, SWirth, S Kirchner and Q Si; Magnetism, f-electron localization and superconductivity in 122-type heavy-fermion metals; J. Phys.: Condens. Matter; 24, 294201, (6pp), (2012).
- [3] Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena; Editado por: R. D. Parks; Plenum Press, New York, (1977).
- [4] A. C. Hewson; The Kondo Problem to Heavy Fermions; Cambridge University Press, (1993).
- [5] Crystalline Electric Field Effects in f- Electron Magnetism; Editado por: Robert P. Guertin, Wojciech Suski e Zygmunt Zolnierrek; Plenum Press, New York, (1982).
- [6] Steglich, F., J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W.Franz, and H. Schäfer, Phys. Rev. Lett. 43, Pag. 1892. (1979).
- [7] H. Hegger, C. Petrovic, E.G. Moshopoulou, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk and J. D. Thompson, Phys. Rev. Lett.84, 4986, (2000).
- [8] C. Petrovic, R. Movshovich, M. Jaime, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, J. D. Thompson and Z. Fisk, Europhys. Lett. 53, 354-359 (2001).
- [9] C. Petrovic, P.G. Pagliuso, M.F. Hundley, R. Movshovich, J.L. Sarrao, J.D. Thompson and Z. Fisk, J. Phys.: Condens. Matter 13, L337, (2001).
- [10] P. G. Pagliuso, C. Petrovic, R. Movshovich, D. Hall, M. F. Hundley, ,J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, Phys. Rev. B 64 (2001) 100503(R), P.G. Pagliuso, R. Movshovich, A.D. Bianchi, M. Nicklas, N.O. Moreno, J.D. Thompson, Physica B, 312-313, 129, (2002).
- [11] K. Matsubayashi, T. Hirayama, T. Yamashita, S. Ohara, N. Kawamura, M. Mizumaki, N.shimatsu, S. Watanabe,K. Kitagawa, and Y. Uwatoko; Physical Review Letters, 114, 086401, (2015).
- [12] Yuki Utsumi et al., Physical Review B, 86, 115114, (2012).
- [13] T. Hirayama et al. Journal of Physics: Conference Series, 391, 012020, (2012).
- [14] R. E. Gladyshevskii, K. Cenxual, H. D. Flack and Parthé; Structure of RNi_3Al_9 (R = Y, Gd, Dy, Er) with Either Ordered or Partly Disordered Arrangement of Al-Atom Triangles and Rare-Earth-Metal Atoms; Acta Cryst. B49, 468-474; (1993).

- [15] Yuriy Lutsyshyn, Yaroslav Tokaychuk, Volodymyr Davydov, Roman Gladyshevskii; $Tb_{0.67}PdAl_3$ and $Gd_{1.33}Pt_3Al_8$ with layers of rare-earth-metal atoms and Al-atom triangles; Chem. Met. Alloys 1 303-316 (2008).
- [16] T. Yamashita, S. Ohara, I. Sakamoto; Magnetic properties of two-dimensional honeycomb lattice magnet RNi_3Al_9 ($R = Gd$ to Lu); Journal of the Physical Society of Japan, 80 (2011).
- [17] S. Ohara, T. Yamashita, Y. Mori and I. Sakamoto; Transport and magnetic properties of new heavy-fermion antiferromagnet $YbNi_3Al_9$; Journal of Physics: Conference Series 273 012048; (2011).
- [18] Ryoichi Miyazaki, Yuji Aoki, Ryuji Higashinaka and Hideyuki Sato; Heavy quasiparticles formed in the ferromagnetic Yb layers in the Kondo helical magnet $YbNi_3Al_9$ as revealed by specific-heat measurements; Physical Review B 86, 155106 (2012).
- [19] Tetsuro Yamashita, Ryoichi Miyazaki, Yuji Aoki, and Shigeo Ohara; Transport, Thermal, and Magnetic Properties of $YbNi_3X_9$ ($X = Al, Ga$): A Newly Synthesized Yb-Based Kondo Lattice System; Journal of the Physical Society of Japan, 81, 034705; (2012).
- [20] R E Baumbach, B L Scott, F Ronning, J D Thompson and E D Bauer; Single crystal study of antiferromagnetic $CePd_3Al_9$; J. Phys.: Condens. Matter 26 025601; (2014).
- [21] Blundell, Stephen; Magnetism in condensed matter; Oxford University Press, (2001).
- [22] S. Chicazumi; Physics of Ferromagnetism; Oxford Science Publications; (1997).
- [23] K.H.J. Buschow; F.R De Boer; Physics of Magnetism and Magnetic Materials; Kluwer Academic Publishers. New York (2003).
- [24] K. Yosida, Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys; Physical Review; Vol, 106. Num . (1957).
- [25] M. A. Ruderman and C. Kittel; Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons; Physical Review; Vol 96, Num 1, (1954).
- [26] T. Kasuya; A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's model; Progress of Theoretical Physics, Vol 16; No, 1, (1956).
- [27] Oksana Gaier; A study of exchange interaction, magnetic anisotropies, and ion beam induced effects in thin films of Co2-based Heusler compounds; Tese de Doutorado; Universidade Tecnica de Kaiserslautern (2009).
- [28] Hirokazu, T. ; Manfred S. ; Kazuo U. The ground state phase diagram of the one dimensional Kondo lattice model; Reviews of Modern Physics, Vol. 69, Num. 3, (1997).
- [29] M. D , Kuz'min and A. M .Tishin, Theory of Crystal Field Effects in 3d 4f Intermetallic Compounds. In: Buschow, K. H. J. (Ed.). Handbook of Magnetic Materials, Amsterdã: Vol 17; cap. 3; Elsevier (2008).
- [30] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke; Theoretical aspects of the magnetocaloric effect, Physics Reports 489; 89-159; (2010).

- [31] K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 209.
- [32] M.T. Hutchings, Solid State Phys. 16 227 (1964).
- [33] .J. Freeman, R.E. Watson, Physical Review, 127, 2058, (1962).
- [34] P. Fulde and M. Loewenhaupt, Advances in Physics. 34, 589 (1985).
- [35] W.J. de Haas, J. de Boer, G.J. van den Berg; The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures; Physica, Volume 1, Issues 7 1115, (1934).
- [36] W.J. De Haas, G.J. Van Den Berg; The electrical resistance of gold and silver at low temperatures; Physica, Volume 3, Issue 6, 440 , (1936).
- [37] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. 32, 37 (1964).
- [38] Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials; Kurt Binde and A. Peter Young; Disordered and Frustrated Spin Systems, Pag 387; Edited by Helmut Kronmuller and Stuart Parkin. Vol. 1: Fundamentals and Theory. John Wiley and Sons, Ltd.(2007).
- [39] A. P. Ramirez; Geometrical Frustration in Magnetism; Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 46, Suppl, S6, (1996)
- [40] John E. Greedan; Geometrically frustrated magnetic materials; J. Mater. Chem, 11, 37-53; (2001).
- [41] V. Fritsch, J. Hemberger, N. Bu'ttgen, E.-W. Scheidt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, V. Tsurkan, Phys. Rev. Lett. 92 116401 (2004).
- [42] P.K. Baltzer, P.J. Wojtcwicz, M. Robbins, E. Lopatin, Phys. Rev. 151, 367, (1966).
- [43] Z. Fisk e J. P. Remeika, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 12, Editores: K. A. Gschneider Jr. e L. Eyring, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1989).
- [44] P. C. Canfield e Z. Fisk, Philosophical Magazine. B 65, 1117 (1992).
- [45] Kanatzidis, M. G; Pottgen. R, Jeitschko. W; Angewandte chemie International Edition; Vol 44, Pag. 6996, (2005).
- [46] Powder Diffraction Theory and Practice; Edited by: Robert E. Dinnebier and Simon J. L. Billinge; Published by The Royal Society of Chemistry, (2008).
- [47] Cullity, B. D., Stock S. R.; Elements of X-Ray Diffraction, Third Edition, (2001).
- [48] B. D. Josephson; Discovery of tunnelling supercurrents; Reviews of Modern Physics, Vol. 46, No. 2, (1974).
- [49] P.W. Anderson and J. M. Rowell; Probable Observation of the Josephson Superconducting Tunneling Effect; Phys Rev Let; Vol10, Num 6 (1963).
- [50] Mike McElfresh, Shi Li, Ron Sager; Effects of Magnetic Field Uniformity on the Measurements Superconducting Samples; Quantum Design; Disponível em: <http://www.quandsn.com>.

- [51] Mike McElfresh ; Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System; Quantum Design (1994); disponível em <http://www.quandsn.com>.
- [52] R. Bachmann. Et all.; The Review of scientific Instruments; Vol 43; 205, (1972).
- [53] Eduardo. M. Bittar, Tese de Doutorado; Estudo das propriedades físicas locais e globais de compostos intermetálicos cúbicos de terras raras (R): RT_3 ($T = \text{Al, Cd, In, Sn}$), Unicamp, (2010).
- [54] PPMS User's Manual, Quantum Design, USA.
- [55] Michael Seitz , Allen G. Oliver , and Kenneth N. Raymond; J. Am. Chem. Soc., 129 (36), pp 11153-11160; (2007).
- [56] E. S. R. Gopal; Specific Heats at Low Temperatures; Plenum, New York, (1966).
- [57] M. Bouvier, P. Lethuillier, and D. Schmitt; Physical Review B, Vol. 43, 13137 (1991).
- [58] Tai Kong, William R. Meier, Qisheng Lin, Scott M. Saunders, Sergey L. Budko, Rebecca Flint, and Paul C. Canfield; Physical Review B, Vol. 94, 144434 (2016).
- [59] S. Rayaprol and R. Pöttgen; Physical Review B, 73, 214403 (2006).
- [60] Devang A Joshi, C V Tomy and S K Malik; Journal of Physics: Condensed Matter, 19, 136216(26pp), (2007).
- [61] P.G. De Gennes; Journal Physique. 23, 510 (1962).
- [62] P. G. Pagliuso, D. J. Garcia, E. Miranda, E. Granado, R. Lora Serrano, C. Giles, J. G. S. Duque, R. R. Urbano, and C. Rettori, J. D. Thompson, M. F. Hundley, and J. L. Sarrao; Journal of Applied Physics 99, 08P703 (2006).
- [63] J. Jensen and A. R. Mackintosh, "Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations", Clarendon Press Oxford, Chapter 5.5, (1991).
- [64] D.R. Noakes and G. K. Shenoy; Physics Letters A, 91, 35 (1982).
- [65] U. Walter, journal of physics and chemistry of solids; Vol. 45, No. 4, pp. 40-408, (1984).
- [66] Crystal Field Handbook, Editado por: D. J. Newman e Betty Ng; Cambridge University Press, (2007).
- [67] Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 23, Editado por: Karl A. Gschneidner, Jr. e Leroy Eyring; Elsevier Science (1996).
- [68] Gil Drachucka, Anna E. Böhmer, Sergey L. Budko, Paul C. Canfield; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 417, 420-433, (2016).
- [69] Devang A. Joshi, R. Nagalakshmi, S. K. Dhar, and A. Thamizhavel; Physical Review B; 77, 174420, (2008).
- [70] B. D. Dunlap, L. N. Hall, F. Behroozi, and G. W. Crabtree, D. G. Niarchos; Physical Review B, 29, 6244, (1984).

- [71] J. Sok, B. K. Cho, Journal of the Korean Physical Society, 47, 318, (2005).
- [72] N. V. Hieu et al. , Journal of the Physical Society of Japan; 76, 064702 (2007).
- [73] A.J. Freeman, R.E. Watson, Physical Review, 127, 2058, (1962)
- [74] M. T. Hutchings, Solid State Physics, 16, 227 (1964). P. Fulde and M. Loewenhaupt, Advances in Physics. 34, 589 (1985).
- [75] R. Noakes, G. K. Shenoy, Physics Letters A, 91, 35-36, (1982).
- [76] A. J. Freeman and J. P. Desclaux, "Dirac-Fock studies of some electronic properties of rare-earth ions", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 12, 11 (1979).
- [77] L. Steinbeck, M. Richter, H. Eschrig, and U. Nitzsche, "Calculated crystal-field parameters for rare-earth impurities in noble metals", Physical Review B; 49, 16289, (1994).
- [78] T. Willers et al., Crystal-Field and Kondo-scale investigations of $CeMIn_5$ (M = Co, Ir and Rh): A combined x-ray absorption and inelastic neutron scattering study; Physical Review B, 81, 195114, (2010).
- [79] K. Chen et al.; Exchange field effect in the crystal-field ground state of $CeMAl_4Si$; Physical Review B, 94, 115111, (2016).
- [80] V. K. Anand et al. Crystal-field states of Kondo lattice heavy fermions $CeRuSn_3$ and $CeRhSn_3$; Physical Review B, 94, 014440 (2016).
- [81] L. S. Silva, S. G. Mercena, D. J. Garcia, E. M. Bittar, C. B. R. Jesus, P. G. Pagliuso, R. Lora-Serrano, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque ; Crystal Field Effects on the Intermetallic $RENi_3Ga_9$ (RE = Tb, Dy, Ho and Er) Compounds. Submetido a PRB.